

Halogen-, Azid- und Koordinationsverbindungen des Phosphors

Christoph Aubauer

2001

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Halogen-, Azid- und Koordinationsverbindungen des Phosphors

von
Christoph Aubauer
aus
Linz / Donau

2001

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. Thomas M. Klapötke betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 22.03.2001

.....
(Unterschrift des Autors)

Dissertation eingereicht am 22.03.2001

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

2. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. Konstantin Karaghiosoff

Mündliche Prüfung am 22.05.2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1998 bis März 2001 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

angefertigt.

Ihnen, Herr Prof. Klapötke, danke ich herzlich für das in mich gesetzte Vertrauen, für die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit und das große Interesse an meiner Arbeit. All dies und die wertvollen Anregungen und zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Konstantin Karaghiosoff danke ich für die Zweitberichterstattung der vorliegenden Dissertation sowie für die Anfertigung der NMR-Spektren und zahlreiche Anregungen auf dem Gebiet der Phosphor-Chemie.

Mein Dank gilt auch all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Mein großer Dank gilt **Herrn Dr. Axel Schulz** für die Durchführung zahlreicher *quantenchemischen Berechnungen*, die interessanten, fachlichen Diskussionen sowie die erfolgreiche Kooperation insbesondere bei den Projekten "*Phosphor-Bor-Addukte*" und "*[RNP(N₃)₃]₂*".

Besonders dankbar bin ich **Herrn Prof. Dr. Günther Engelhardt** (Projekte "*P₂I₅⁺*" und "*X₃P·BY₃*") von der Universität Stuttgart und **Herrn Dr. Jürgen Senker** (Projekte "*P₄E₃-Addukte*" und "*Tetrabromoiodophosphonium-Kationen*") für die Aufnahme und Interpretation zahlreicher *Festkörper-NMR-Spektren* sowie **Herrn Prof. Dr. Martin Kaupp** für die *quantenchemischen Berechnungen* der ³¹P-NMR-Shifts der "*Tetrabromoiodophosphonium-Kationen*".

Mein besonderer Dank gilt **Herrn Dipl.-Chem. Max Suter** und **Herrn Dipl.-Chem. Marcus Warchold** aus dem Arbeitskreis Prof. Nöth, **Frau Mag. Elisabeth Irran** aus dem Arbeitskreis Prof. Schnick sowie **Herrn Dipl.-Chem. Gernot Kramer**, **Herrn Dr. Holger Piotrowski** und **Herrn Dr. Peter Mayer** aus dem Arbeitskreis Prof. Klüvers für die Durchführung der *Einkristall- bzw. Pulver-Röntgenstrukturanalysen* und ihre Geduld beim Lösen der Strukturen.

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth, **Herrn Prof. Dr. Peter Klüvers** danke ich für die Bereitstellung der Röntgendiffraktometer. **Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schnick** danke ich für die Bereitstellung des Festkörper-NMR-Spektrometers und des Röntgen-Pulverdiffraktometers.

Mein Dank gilt weiter **Frau Elisabeth Kiesewetter** für die Messungen der *IR-Spektren*.

Besonderer Dank gilt auch meinen Arbeitskreiskollegen **Frau Carmen L. Nowak** ("*Kaffee*" und "*drawings*"), **Herrn Gunnar Spieß** ("*Raman*"), **Frau Anette Burdzy** ("*Lösungsmittel*" und "*copy*") und **Herrn Dipl.-Chem. Anton Hammerl** ("*computer problems*") sowie **Frau Irene S. Scheckenbach** ("*Papierkrieg*"), **Frau Dr. Margaret-Jane Crawford**, **Herrn Dipl.-Chem. Wolfgang Fraenk** und **Herrn Dr. Bela Tereczki**.

Bei meinen Laborkollegen **Herrn Dipl.-Chem. Thomas Schütt** und **Frau Dipl.-Chem. Claudia M. Rienäcker** möchte ich mich besonders für die stets gute Arbeitsatmosphäre und hervorragende Zusammenarbeit im Labor bedanken.

Des weiteren danke ich meinen Forschungspraktikanten **Herrn cand.-chem. Jan Weigand** (Projekt "*[RNP(N₃)₃]₂*"), **Herrn cand.-chem. Christian Keck** (Projekt "*P₄S₃-Addukte*") und **Frau Katherine Davidge, M.Sc.** (Projekte "*H₂PMe₂⁺*" und "*n-Pr₃P·BY₃*")

Mein persönlicher Dank geht an **Patricia**, **Floh** und **Suzanne** für die "*psychische*" *Unterstützung* während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Dank

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung.....	1
2	Allgemeiner Teil.....	2
2.1	Abkürzungen.....	2
2.2	Maßeinheiten.....	3
3	Ergebnisse und Diskussion.....	4
3.1	Tetrahalogenophosphonium-Kationen $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$).....	4
3.1.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand.....	4
3.1.2	Darstellung von $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ -Salzen ($0 \leq n \leq 4$).	6
3.1.3	Strukturen von $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$)	7
3.1.3.1	Berechnete Strukturen von $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$).....	7
3.1.3.2	Kristallstrukturen von $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$, $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$ und $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$	7
3.1.4	Ergebnisse und Diskussion der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren.....	14
3.1.4.1	^{31}P -MAS-NMR-Spektren der PBr_4^+ -Salze.....	14
3.1.4.2	^{31}P -MAS-NMR-Spektren der PI_4^+ -Salze.....	14
3.1.4.3	^{31}P -MAS-NMR-Spektren der Reaktionsgemische mit $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ -Salzen ($0 \leq n \leq 4$).....	20
3.1.5	Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren.....	23
3.1.5.1	Schwingungsspektren der PBr_4^+ -Salze.....	23
3.1.5.2	Schwingungsspektren der PI_4^+ -Salze.....	25
3.1.5.3	Schwingungsspektren der Reaktionsgemische mit $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ -Salzen ($0 \leq n \leq 4$).....	27
3.1.6	Zusammenfassung.....	28
3.2	1, 1, 1, 2, 2-Pentaiodo-diphosphanium-Kationen.....	31
3.2.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand.....	31
3.2.2	Darstellung von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{EI}_4^-$ (E= Al, Ga, In).....	32
3.2.3	Struktur des 1, 1, 1, 2, 2-Pentaiodo-diphosphanium-Kationen.....	33

3.2.3.1	Quantenchemische Studie zum $P_2I_5^+$ -Kation.....	33
3.2.3.2	Kristallstruktur von $P_2I_5^+GaI_4^-$	35
3.2.4	Ergebnisse und Diskussion der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren.....	38
3.2.5	Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren.....	42
3.2.6	Zusammenfassung.....	45
3.3	Dimethylphosphonium-tetrachloroaluminat.....	46
3.3.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand.....	46
3.3.2	Darstellung von $H_2PMe_2^+AlCl_4^-$	47
3.3.3	Struktur des Dimethylphosphonium-Kations.....	47
3.3.3.1	Berechnete Struktur des $H_2PMe_2^+$ -Kations.....	47
3.3.3.2	Kristallstruktur von $H_2PMe_2^+AlCl_4^-$	48
3.3.4	Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren.....	51
3.3.5	Zusammenfassung.....	53
3.4	Alkylsubstituierte Diphosphanium-Kationen.....	54
3.4.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand.....	54
3.4.2	Darstellung von $Ph_3P-Br_2^+Br^-$	55
3.4.3	Berechnete Strukturen der $Me_3P-Br_2^+$ - und $P_2Br_5^+$ -Kationen.....	55
3.4.4	Ergebnisse und Diskussion des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums von $Ph_3P-PBr_2^+Br^-$	57
3.4.5	Zusammenfassung.....	58
3.5	Phosphor-Halogen-Bor-Halogen-Komplexe $X_3P \cdot BY_3$ (X, Y = Cl, Br, I)...	59
3.5.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand.....	59
3.5.2	Darstellung der Addukte $X_3P \cdot BY_3$ (X = Cl, Br, I; Y = Br, I).....	61
3.5.3	Strukturen von $X_3P \cdot BY_3$ (X, Y = Cl, Br, I).....	62
3.5.3.1	Berechnete Strukturen von $X_3P \cdot BY_3$ (X, Y = Cl, Br, I).....	62
3.5.3.2	Kristallstrukturen von $Br_3P \cdot BBr_3$ und $I_3P \cdot BBr_3$	65
3.5.4	Ergebnisse und Diskussion der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren.....	68
3.5.4.1	^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $Cl_3P \cdot BBr_3$, $Br_3P \cdot BBr_3$, $I_3P \cdot BBr_3$ und $I_3P \cdot BI_3$...	68
3.5.4.2	Zeitabhängig gemessene ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $Cl_3P \cdot BBr_3$	73
3.5.5	Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren.....	75
3.5.5.1	Raman und IR-Spektren von $X_3P \cdot BY_3$ (X = Cl, Br, I; Y = Br, I).....	75
3.5.5.2	Temperaturabhängig gemessene Ramanspektren.....	80
3.5.6	NBO-Analyse.....	81

3.5.7	Thermodynamik und Stabilität.....	87
3.5.8	Zusammenfassung.....	92
3.6	Phosphin-Halogenoboran-Komplexe $R_3P \cdot BY_3$ ($R = \text{Alkyl}$; $Y = \text{Cl, Br, I}$).....	94
3.6.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand.....	94
3.6.2	Darstellung der Addukte $n\text{-Pr}_3\text{P} \cdot \text{BX}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$).....	95
3.6.3	Strukturen von $R_3\text{P} \cdot \text{BX}_3$ ($R = \text{Alkyl}$; $X = \text{Cl, Br, I}$).....	95
3.6.3.1	Berechnete Strukturen von $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{BX}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$).....	95
3.6.3.2	Kristallstruktur von $n\text{-Pr}_3\text{P} \cdot \text{BBr}_3$	97
3.6.4	Ergebnisse und Diskussion der NMR-Spektren.....	100
3.6.5	Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren.....	101
3.6.6	NBO-Analyse.....	103
3.6.7	Thermodynamik und Stabilität.....	103
3.6.8	Zusammenfassung.....	104
3.7	Phosphor-Chalkogen-Boran-Komplexe $(P_4E_3) \cdot (BX_3)$ ($E = \text{S, Se}$; $X = \text{Br, I}$).....	105
3.7.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand.....	105
3.7.2	Darstellung der Addukte $(P_4E_3) \cdot (BX_3)$ ($E = \text{S, Se}$; $X = \text{Br, I}$).....	106
3.7.3	Strukturen von $(P_4E_3) \cdot (BX_3)$ ($E = \text{S, Se}$; $X = \text{Br, I}$) und $(P_4E_3) \cdot (\text{NbCl}_5)$	107
3.7.4	Ergebnisse und Diskussion der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren.....	114
3.7.5	Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren.....	119
3.7.6	Thermodynamik und Stabilität.....	125
3.7.8	Zusammenfassung.....	127
3.8	1,3-Diaryl-2,2,2,4,4,4-hexazido-1,3-diaza-2,4-diphosphetidine.....	128
3.8.1	Einführung – Kenntnisstand.....	128
3.8.2	Darstellung von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$	130
3.8.3	Kristallstrukturen von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$	132
3.8.4	NBO-Analyse.....	135
3.8.5	Ergebnisse und Diskssion der Schwingungsspektren.....	138
3.8.6	Ergebnisse und Diskussion der NMR-Spektren.....	141
3.8.7	Zusammenfassung.....	143

4	Quantenchemische Berechnungen.....	144
4.1	Methoden.....	144
4.2	Basissätze und Pseudopotentiale.....	144
4.3	Frequenzanalyse und Thermodynamik.....	144
4.4	NBO-Analysen.....	146
4.5	IGLO-Methode.....	148
5	Experimenteller Teil.....	150
5.1	Arbeitstechnik.....	150
5.2	Ausgangsverbindungen.....	151
5.3	Analysenmethoden.....	152
5.3.1	Elementaranalyse.....	152
5.3.2	Schmelzpunktbestimmung.....	152
5.3.3	Schwingungsspektroskopie.....	153
5.3.3.1	Infrarotspektroskopie.....	153
5.3.3.2	Ramanspektroskopie.....	153
5.3.4	Kernresonanzspektroskopie.....	154
5.3.4.1	Lösungs-NMR-Spektroskopie.....	154
5.3.4.2	Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie.....	154
5.3.5	Röntgenstrukturanalyse.....	160
5.3.5.1	Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen.....	160
5.3.5.1	Röntgenstrukturanalyse an Pulvern.....	160
5.4	Reaktionen und Darstellungen.....	161
5.4.1	Darstellung von $\text{PBr}_4^+ \text{AsF}_6^-$ (Reaktion 1).....	161
5.4.2	Darstellung von $\text{PI}_4^+ \text{AlBr}_4^-$ (Reaktion 2).....	161
5.4.3	Umsetzung von PI_3 mit IBr und GaBr_3 (Reaktion 3).....	162
5.4.4	Darstellung von $\text{PI}_4^+ \text{AlCl}_4^-$ (Reaktion 4).....	162
5.4.5	Umsetzung von PBr_3 mit $\text{I}_3^+ \text{AsF}_6^-$ (Reaktion 5).....	163
5.4.6	Umsetzung von PBr_3 mit $\text{I}_3^+ \text{SbF}_6^-$ (Reaktion 6).....	163
5.4.7	Umsetzung von PBr_3 mit IBr und AlBr_3 (Reaktion 7).....	164
5.4.8	Umsetzung von PBr_3 mit IBr und GaBr_3 (Reaktion 8).....	164
5.4.9	Kristallisation von $\text{PI}_4^+ \text{GaI}_4^-$	164
5.4.10	Darstellung von $\text{P}_2\text{I}_5^+ \text{AlI}_4^-$ (Reaktionen 9 und 10).....	165

5.4.11	Darstellung von $P_2I_5^+GaI_4^-$ (Reaktionen 11 und 12).....	165
5.4.12	Darstellung von $P_2I_5^+InI_4^-$ (Reaktionen 13 und 14).....	166
5.4.13	Darstellung von $H_2PMe_2^+AlCl_4^-$ (Reaktion 15).....	166
5.4.14	Darstellung von $Ph_3P-PBr_2^+Br^-$ (Reaktion 16).....	167
5.4.15	Darstellung von $Cl_3P \cdot BBr_3$ (Reaktion 17).....	167
5.4.16	Darstellung von $Cl_3P \cdot BI_3$ (Reaktion 18).....	168
5.4.17	Darstellung von $Br_3P \cdot BBr_3$ (Reaktion 19).....	168
5.4.18	Darstellung von $Br_3P \cdot BI_3$ (Reaktion 20).....	168
5.4.19	Darstellung von $I_3P \cdot BBr_3$ (Reaktion 21).....	169
5.4.20	Darstellung von $I_3P \cdot BI_3$ (Reaktion 22).....	169
5.4.21	Darstellung von $n-Pr_3P \cdot BCl_3$ (Reaktion 23).....	170
5.4.22	Darstellung von $n-Pr_3P \cdot BBr_3$ (Reaktion 24).....	170
5.4.23	Darstellung von $n-Pr_3P \cdot BI_3$ (Reaktion 25).....	171
5.4.24	Darstellung von $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ (Reaktion 26).....	172
5.4.25	Darstellung von $(P_4S_3) \cdot (BI_3)$ (Reaktion 27).....	172
5.4.26	Darstellung von $(P_4Se_3) \cdot (NbCl_5)$ (Reaktion 28).....	173
5.4.27	Darstellung von $(P_4Se_3) \cdot (BBr_3)$ (Reaktion 29).....	173
5.4.28	Darstellung von $(P_4Se_3) \cdot (BI_3)$ (Reaktion 30).....	174
5.4.29	Darstellung von $[PhNP(N_3)_3]_2$ (Reaktion 31).....	174
5.4.30	Darstellung von $[(C_6F_5)NP(N_3)_3]_2$ (Reaktion 32).....	175
6	Zusammenfassung.....	176
7	Anhang.....	183
7.1	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $PI_4^+AlCl_4^-$, $PI_4^+AlBr_4^-$ und $PI_4^+GaI_4^-$.....	183
7.1.1	Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $PI_4^+AlCl_4^-$, $PI_4^+AlBr_4^-$ und $PI_4^+GaI_4^-$	183
7.1.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $PI_4^+AlCl_4^-$	184
7.1.3	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $PI_4^+AlBr_4^-$	184
7.1.4	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $PI_4^+GaI_4^-$	185
7.2	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $P_2I_5^+GaI_4^-$.....	186

7.2.1	Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$	186
7.2.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$	187
7.3	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$.....	188
7.3.1	Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$	188
7.3.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$	189
7.4	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$.....	190
7.4.1	Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$	190
7.4.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$	191
7.4.3	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$	191
7.5	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$.....	192
7.5.1	Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$	192
7.5.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$	193
7.6	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$.....	194
7.6.1	Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$	194
7.6.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$	195
7.6.3	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$	196
7.7	Röntgen-Pulverstrukturanalysen von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ und $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$.....	197
7.7.1	Kristallographische Daten und Angaben zu den Messungen von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ und $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$	197
7.7.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$	198
7.7.3	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$	198
7.7.4	Beobachtete und berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramme sowie die Differenzprofile der Rietveld-Verfeinerung von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$	199
7.7.5	Beobachtete und berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramme, sowie die Differenz-Profile der Rietveld-Verfeinerung von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$	199
8	Literatur.....	200

1 Aufgabenstellung

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer Koordinationsverbindungen des Phosphors und die Untersuchung ihrer Stabilität, wobei das besondere Augenmerk auf einfache, niedermolekulare Spezies gerichtet sein sollte.

Neben der strukturellen Charakterisierung durch Röntgendiffraktometrie an Einkristallen oder Pulvern sollte die Charakterisierung der Spezies vor allem durch Schwingungsspektroskopie (Infrarot- und Ramanspektroskopie) und multinukleare Kernresonanz-Spektroskopie (^{31}P , ^{11}B -, ^{14}N -, ^1H - und ^{13}C -NMR) erfolgen. Im Fall von Verbindungen, die nur im festen Zustand stabil sind, galt es, Informationen über Struktur und Bindung aus den Festkörper-NMR-spektroskopischen Daten zu erhalten.

Als weiteres Mittel zur Strukturbestimmung bietet sich in jüngster Zeit immer mehr der Vergleich mit aus quantenchemischen Berechnungen gewonnenen Daten an. Besondere Aufmerksamkeit sollte hierbei neben der Strukturoptimierung der Durchführung von Frequenzanalysen einerseits zur Auffindung von Minimum-Strukturen sowie andererseits zur Vorhersage experimentell zugänglicher Infrarot- und Ramanfrequenzen geschenkt werden. Durch die Berechnung der theoretischen Schwingungsfrequenzen sollte eine genaue Zuordnung der experimentellen Schwingungsbanden erfolgen. Zusätzlich ermöglicht die Frequenzanalyse eine exakte Beschreibung der Schwingungsmodi. Dies ist besonders für solche Verbindungen (insbesondere niedermolekulare Spezies) sehr von Vorteil, die *z.B.* aufgrund ihrer thermodynamischen Instabilität oder ihrer schlechten Löslichkeit nur schwingungsspektroskopisch untersucht werden können.

Quantenmechanische Berechnungen der thermodynamische Daten sollten helfen, die Stabilität der experimentell zu untersuchenden Moleküle vorherzusagen. Ausgehend von den thermodynamischen Daten sollte ein Zusammenhang zwischen Struktur und Bindung gefunden werden. Um die Bindungssituation anschaulich im Lewis-Bild diskutieren zu können, sollten für die berechneten Minimum-Strukturen NBO-Analysen durchgeführt werden.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Abkürzungen

In Tabelle 1 sind die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Abkürzungen aufgeführt.

Tabelle 1 Allgemein verwendete Abkürzungen

n.b.	nicht beobachtet	λ	Wellenlänge
rel.	relativ	$\Delta\nu$	Wellenzahl
s.	siehe	IR	Infrarot
ber.	berechnet	AO	Atomorbital (<i>atomic orbital</i>)
exp.	experimentell	BO	Bindungsordnung
<i>t</i>-Bu	<i>t</i> -Butyl	DFT	Dichtefunktional-Theorie
Me	Methyl	HOMO	<i>highest occupied molecule orbital</i>
Ph	Phenyl	LP	<i>lone pair</i>
<i>i</i>-Pr	<i>i</i> -Propyl	LUMO	<i>lowest unoccupied molecule orbital</i>
<i>n</i>-Pr	<i>n</i> -Propyl	MO	Molekülorbital (<i>molecular orbital</i>)
SiMe₃	Trimethylsilyl	NLMO	<i>natural localized molecular orbital</i>
T	Temperatur	NPA	<i>natural population analysis</i>
h	Stunde	NBO	<i>natural bond orbitals</i>
I / Int.	Intensität	NIMAG	<i>number of imaginary frequencies</i>
ppm	parts per million	ZPE	<i>zero-point-energy</i>
δ	chemische Verschiebung	q_{ct}	Ladungstransfer
δ_{iso}	isotrope chemische Verschiebung	E_{tot}	Gesamtenergie
$\Delta\delta_{coord}$	Koordinations <i>shift</i>	ΔG_{diss}	freie Bindungsdissoziationsenergie
$\Delta\delta_{CSA}$	Anisotropie der chemischen Verschiebung	ΔH_{diss}	Bindungsdissoziationsenergie
η	Asymmetrieparameter	e / el.	Elektronen
I	Kernspin	AMU	<i>atomic mass unit</i>
J	Kopplungskonstante	P_{ap}	apikales Phosphoratom
MAS	<i>magic-angle-spinning</i>	P_{bas}	basales Phosphoratom
ω_{rot}	Rotationsfrequenz	ax	axial
d	Dublett	eq	äquatorial
m	Multipllett	GOOF	<i>Goodness of fit</i>
q	Quartett	μ	Absorptionskoeffizient
s	Singulett	T_{min}	minimale Transmission
t	Triplett	T_{max}	maximale Transmission
d	Bindungslänge	SO	Spinbahn
<	Bindungswinkel	a.u.	<i>atomic unit</i>

2.2 Maßeinheiten

Als Maßeinheiten wurden die im internationalen Einheitensystem (SI) geltenden verwendet. Die von diesem System abweichenden benutzten Einheiten und deren Umrechnungen in SI-Einheiten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2 Abweichend vom SI-System verwendete Einheiten

Größe	Einheit	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Länge	Å	Angström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273.1$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziprokes Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Druck	bar	Bar	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Nm}^{-2} = 1 \text{ Pa}$
Energie	eV	Elektronenvolt	$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Energie	cal	Kalorie	$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$
Frequenz	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Wellenlänge	nm	Nanometer	$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$
Volumen	l	Liter	$1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$

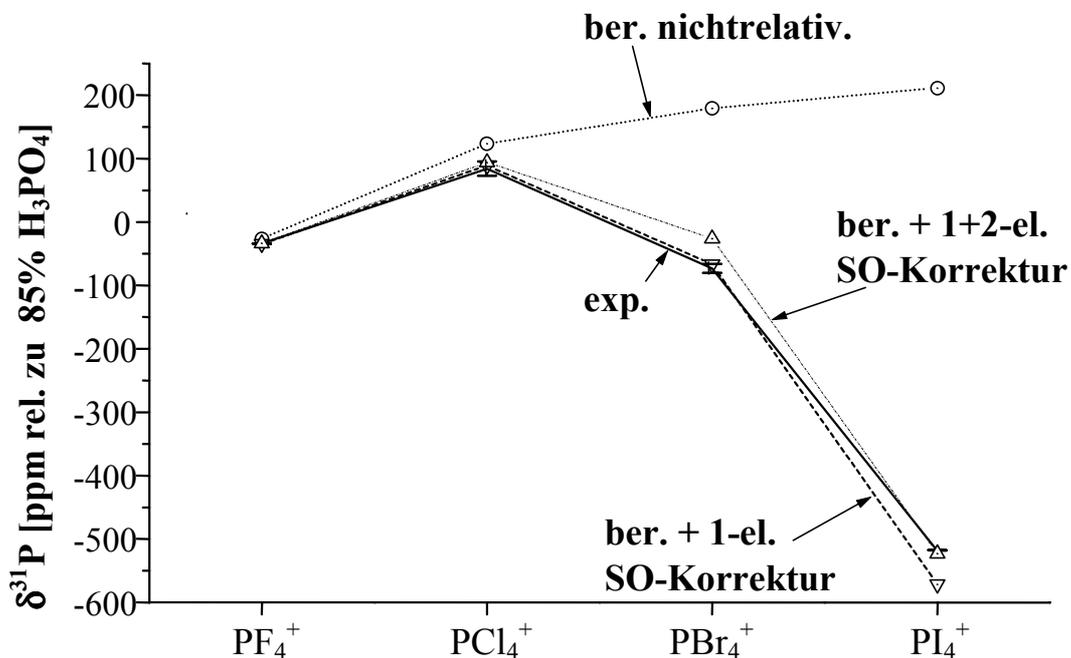
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Tetrahalogenophosphonium-Kationen $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$)

3.1.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

Die Synthese und schwingungs- und ^{31}P -NMR-spektroskopische Charakterisierung der binären Tetrahalogenophosphonium-Kationen PF_4^+ ,¹ PCl_4^+ ,^{2,3} PBr_4^+ ^{3,4,2a} und PI_4^+ ^{5,6,7} wurde bereits in früheren Arbeiten beschrieben. Zusätzlich existieren in der Literatur Röntgenstrukturanalysen einiger PCl_4^+ -Salze mit verschiedenen Gegenionen.^{8,2a} Dagegen wurden PBr_4^+ und PI_4^+ bisher nur in $\text{PBr}_4^+\text{Br}^-$,⁹ $\text{PBr}_4^+\text{Br}_3^-$ ¹⁰ und $\text{PI}_4^+\text{AlI}_4^-$ röntgenographisch charakterisiert.¹¹

Abb. 1 Vergleich von berechneten und experimentellen isotropen ^{31}P -NMR-Verschiebungen [ppm].^a



^a punktierte Linie: nichtrelativistische Berechnungen; gestrichelte Linie: Ergebnisse nur mit Ein-Elektronen-Spinbahn-Korrekturen; fein durchgezogene Linie: Ergebnisse mit Ein- und Zwei-Elektronen-Spinbahn-Korrekturen; durchgezogene Linie: experimentelle Werte, horizontale Balken beinhalten die größten und kleinsten bekannten Werte.

In einer kombiniert theoretischen und experimentellen Arbeit konnte kürzlich gezeigt werden, daß das PI_4^+ -Kation eine extrem große negative ^{31}P -chemische Verschiebung in den Verbindungen $\text{PI}_4^+\text{AsF}_6^-$ ($\delta = -519$ ppm) und $\text{PI}_4^+\text{SbF}_6^-$ ($\delta = -517$ ppm) hat, welche auf die Spinbahn-Beiträge (SO) der vier schweren Iodsubstituenten zurückzuführen sind, die durch einen sehr wirksamen Fermikontakt-Mechanismus auf den Phosphorkern übertragen werden (Abb. 1). Die weniger negativen ^{31}P -Festkörper-NMR-chemischen Verschiebungen in den polymeren Spezies $\text{PI}_4^+\text{AlI}_4^-$ ($\delta = -305$ ppm) und $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$ ($\delta = -295$ ppm) deuten darauf hin, daß die P-I-Bindungsordnung durch intermolekulare I ... I-Wechselwirkungen zwischen den PI_4^+ -Kationen und den EI_4^- -Anionen (E = Al, Ga) verringert wird.⁷

Die gemischt substituierten Tetrahalogenophosphonium-Kationen $\text{PCl}_n\text{Br}_{4-n}^+$ ($1 \leq n \leq 3$) wurden durch ^{31}P -NMR- und Ramanspektroskopie in Substanz und in Lösungen, welche aus Gemischen der Chlorobromophosphonium-Kationen $\text{PCl}_n\text{Br}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$) bestanden, charakterisiert.^{3,12} Der Austausch von Chlor durch Brom verursacht einen Hochfeldshift von ungefähr 40 ppm. Die ^{31}P -NMR-Untersuchungen in Lösung zeigen, daß die chemische Verschiebung des Phosphonium-Kations deutlich von der Gegenwart des vorhandenen Gegenions beeinflusst wird. Der Einfluß des Anions auf die ^{31}P -chemische Verschiebung von $\text{PCl}_n\text{Br}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$) ist im festen Zustand sogar noch deutlich größer.³

Über die Existenz der gemischten Tetrahalogenophosphonium-Kationen $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ ($1 \leq n \leq 3$) liegen in der Literatur bisher keine Hinweise vor. Lediglich die Bildung des PBr_3I^+ -Kations wurde in einer Konduktivitätsstudie über die Reaktion von PBr_3 und I_2 in Essigsäureanhydrid vermutet.¹³

In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese und Charakterisierung der kompletten Reihe der gemischten Bromiodophosphonium-Kationen durch ^{31}P -Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie berichtet. Zur eindeutigen Zuordnung wurden zusätzlich die ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen der gemischten Bromiodophosphonium-Kationen $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$) berechnet (DFT-Methode). Die Ergebnisse der ^{31}P -MAS-NMR-Studie und die Auswertung der Schwingungsspektren zeigen eindeutig, daß das Gegenion einen bedeutenden Einfluß sowohl auf die chemische Verschiebung als auch auf die Lage der Fundamentalschwingungen des Tetraphosphonium-Kations hat. Die Strukturen von $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$, $\text{PI}_4^+\text{AlI}_4^-$ und $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$ wurden mittels Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt.¹⁴

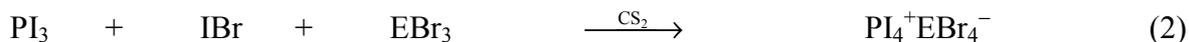
3.1.2 Darstellung von $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ -Salzen ($0 \leq n \leq 4$)

Tetrabromophosphonium-hexafluoroarsenat, $\text{PBr}_4^+\text{AsF}_6^-$, wurde durch Reaktion äquimolarer Mengen PBr_3 und $\text{Br}_3^+\text{AsF}_6^-$, Reaktion 1, Gleichung 1 (s. 5.4.1), in CFCl_3 dargestellt.



Das gebildete farblose Produkt wurde durch ^{31}P -Festkörper-MAS-NMR- und Schwingungsspektroskopie charakterisiert. Zum Vergleich wurden die ^{31}P -Festkörper-MAS-NMR-Spektren von $\text{PBr}_4^+\text{AlBr}_4^-$ und $\text{PBr}_4^+\text{GaBr}_4^-$, welche nach Literaturvorschriften dargestellt wurden, aufgenommen.^{2e}

$\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$ und $\text{PI}_4^+\text{GaBr}_4^-$ wurden durch die Reaktion von PI_3 mit IBr und EBr_3 (Reaktion 2 und 3, s. 5.4.2 – 5.4.3, E= Al, Ga) in einem 1 : 1 : 1-äquimolaren Verhältnis, Gleichung 2, in CS_2 dargestellt.



Die ^{31}P - und ^{71}Ga -MAS-NMR-Untersuchungen zeigen, daß das Tetrabromogallat(III)-Anion in $\text{PI}_4^+\text{GaBr}_4^-$ – aufgrund eines Halogenaustauschs während der Synthese – teilweise durch gemischte Bromiodogallat-Anionen ersetzt ist.

Die Umsetzung von PI_3 mit ICl und AlCl_3 in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 : 1, Reaktion 4 (s. 5.4.4), Gleichung 3, in CS_2 führte zur Bildung des Tetraiodophosphonium-tetrachloroaluminat, $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$.



Die Darstellung reiner Verbindungen, die nur ein einziges, gemischt substituiertes Bromiodophosphonium-Kation enthalten, ist außerordentlich schwierig. Die versuchte Darstellung reiner PBr_3I^+ -Spezies mißlang. Die ursprünglichen Syntheseveruche, wie die Reaktionen von PBr_3 mit $\text{I}_3^+\text{MF}_6^-$ (Reaktionen 5 und 6, s. 5.4.5 – 5.4.6, M = As, Sb) in CFCl_3 oder PBr_3 mit IBr und EBr_3 (Reaktionen 7 und 8, s. 5.4.7 – 5.4.8, E = Al, Ga) in CS_2 , führten zu Reaktionsprodukten, welche eindeutig aus Gemischen mehrerer Bromiodophosphonium-Kationen bestanden.

Alle hier diskutierten Reaktionsprodukte existieren nur im festen Zustand. Die Lösungen von z.B. $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$ und $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$ in CS_2 bestehen ausschließlich aus den Ausgangsverbindungen, während $\text{PBr}_4^+\text{AsF}_6^-$ in herkömmlichen Lösungsmitteln nicht löslich ist.

3.1.3 Strukturen von $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$)

3.1.3.1 Berechnete Strukturen von $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$)

Die für die binären und ternären Tetrahalogenophosphonium-Kationen berechneten Bindungslängen und -winkel, sowie die berechneten Gesamtenergien und Nullpunktsschwingungsenergien, sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Strukturen wurden auf MP2-Niveau in T_d - (PBr_4^+ , PI_4^+), C_{3v} - (PBrI_3^+ , PBr_3I^+) bzw. C_{2v} -Symmetrie (PBr_2I_2^+) optimiert. Die für PBr_4^+ und PI_4^+ berechneten P-X-Bindungslängen stimmen mit den experimentellen Röntgenstrukturdaten der PBr_4^+ - ($\text{PBr}_4^+\text{Br}^-$)⁹ und PI_4^+ - Salze ($\text{PI}_4^+\text{AlI}_4^-$;¹¹ $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$, $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$, $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$; s. 3.1.3.2) gut überein.

3.1.3.2 Kristallstrukturen von $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$, $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$ und $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$

Abb. 2 zeigt die Kristallstruktur von $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 aufgeführt. $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die PI_4^+ -Einheit hat eine deutlich verzerrte tetraedrische Struktur. Die P-I-Bindungslängen liegen im Bereich zwischen 2.376(3) und 2.387(4) Å, die I-P-I-Bindungswinkel zwischen 107.4(1) und 112.0(1)°. Die AlBr_4^- -Anionen sind ebenfalls mit Winkel zwischen 107.3(2) und 116.8(5)° signifikant verzerrt. Die Al-Br-Abständen (2.290(5) – 2.314(4) Å) sind vergleichbar mit den für $\text{SeBr}_3^+\text{AlBr}_4^-$ berichteten Bindungslängen.¹⁵

Tabelle 3 Auf MP2-Niveau^a berechnete Gesamtenergien (E_{tot}), Nullpunktschwingungsenergien (ZPE), Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$] für die Tetrahalogenophosphonium-Kationen $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$) im Vergleich mit den experimentellen Werten

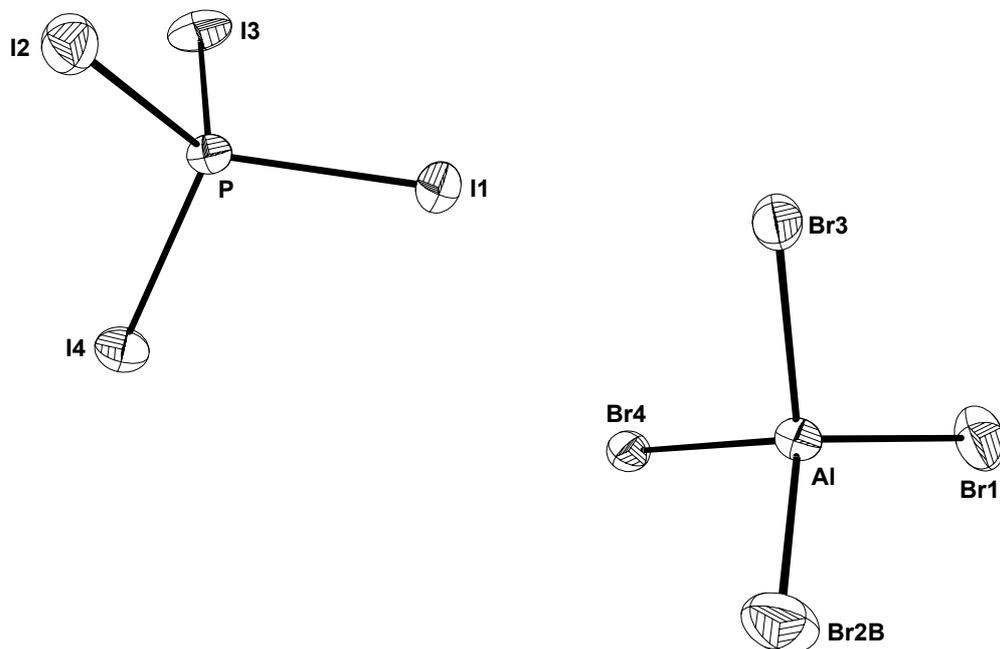
Punktgruppe	PBr_4^{+b}	$\text{PBr}_3^+\text{Br}^{-c}$	PBr_3I^+	PBr_2I_2^+	PBrI_3^+	PI_4^+	$\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^{-d}$	$\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^{-e}$	$\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^{-f}$
E_{tot} [a.u.]	T_d –58.711673		C_{3v} –56.742097	C_{2v} –54.772112	C_{3v} –52.801875	T_d –50.831471			
ZPE [kcal mol ⁻¹]	3.49		3.26	3.03	2.81	2.59			
$NIMAG$	0		0	0	0	0			
P-Br	2.153	2.13(3)– 2.17(3)	2.162	2.171	2.177	–	–	–	–
P-I	–	–	2.399	2.407	2.415	2.415	2.361(4)– 2.372(4)	2.376(3)– 2.387(4)	2.378(4)– 2.423(4)
Br-P-Br	109.5	108(2)– 110(1)	108.6	107.7	–	109.5	–	–	–
Br-P-I	–	–	110.4	109.4	108.6	–			
I-P-I	–	–	–	111.4	110.4	–	108.8(2)– 110.5(2)	107.4(1)– 112.0(1)	106.9(1)– 112.6(1)

^a Details s. Abschnitt 6; ^b s. Lit. 7; ^c s. Lit. 9; ^d vgl. Tabelle 5; ^e vgl. Tabelle 4; ^f vgl. Tabelle 6.

Die Kristallstruktur von $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$ (Abb. 3, Tabelle 5) ist mit der von $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$ isotyp. Im Gegensatz zum $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$ sind die PI_4^+ -Tetraeder in $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$ mit Winkeln von $108.8(2)$ bis $110.5(2)^\circ$ nur wenig verzerrt. Die P-I-Bindungslängen liegen im Bereich zwischen $2.361(4)$ und $2.372(4)$ Å. Die AlCl_4^- -Tetraeder sind im Kristall fehlgeordnet und daher signifikant verzerrt [$\angle (\text{Cl-Al-Cl}) = 104(2) - 127(2)^\circ$]. Die Al-Cl-Abstände variieren zwischen $2.05(4)$ und $2.18(4)$ Å und liegen somit im typischen Bereich von AlCl_4^- -Anionen.¹⁶

$\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$ (Abb. 4, Tabelle 6) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit 4 Molekülen in der Einheitszelle. Die Struktur ist mit der von $\text{PI}_4^+\text{AlI}_4^-$ isotyp.¹¹ Die Tetraeder der Kationen und Anionen sind deutlich verzerrt und zeigen Winkel zwischen $106.9(1)$ und $112.6(2)^\circ$ (PI_4^+) und zwischen $107.12(6)$ und $112.90(5)^\circ$ (GaI_4^-). Die P-I-Abstände liegen zwischen $2.378(4)$ und $2.423(4)$ Å, die Ga-I-Abstände zwischen $2.510(2)$ und $2.573(2)$ Å. Die P-I-Bindungslängen sind mit denen von $\text{PI}_4^+\text{AlI}_4^-$ vergleichbar.¹¹

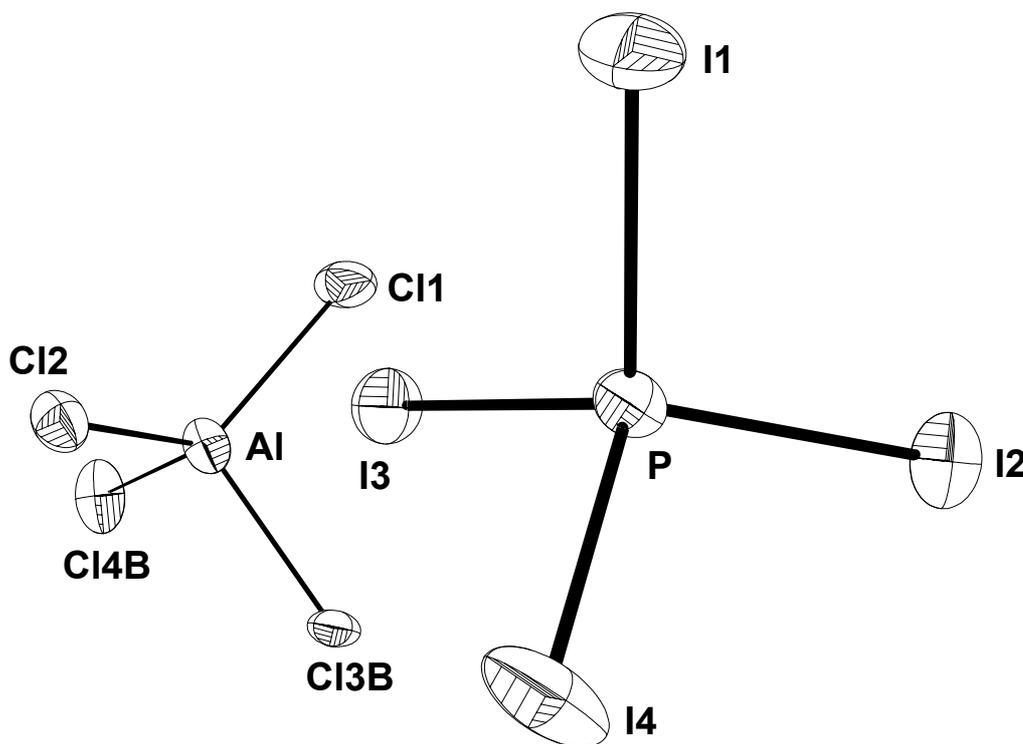
Die Mittelwerte der P-I-Bindungslängen in $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$ ($2.368(4)$ Å) und $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$ ($2.381(4)$ Å) sind deutlich kürzer als die Mittelwerte der P-I-Bindungslängen in $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$ ($2.408(4)$ Å). Die molekulare Struktur von $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$ zeigt, ähnlich wie die Kristallstruktur von $\text{PI}_4^+\text{AlI}_4^-$, signifikante interatomare I ... I-Abstände im Bereich von $3.357(2)$ bis $3.430(2)$ Å zwischen den PI_4^+ - und den GaI_4^- -Einheiten (Abb. 5), welche deutlich kürzer als die Summe der *van-der-Waals*-Radien (*ca.* 4.30 Å) sind.¹⁷ Dies weist darauf hin, daß in $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$ starke Kation ... Anion-Wechselwirkungen vorhanden sind, während die interatomaren I (PI_4^+) ... Br (AlBr_4^-)-Wechselwirkungen von $3.380(2) - 3.449(2)$ Å (Summe der *van-der-Waals*-Radien: *ca.* 4.10 Å¹⁷) in der Kristallstruktur von $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$ deutlich schwächer sind (Abb. 6). Am "isoliertesten" liegt das PI_4^+ -Kation in $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$ vor. Die I ... Cl-Abstände von $3.315(8) - 3.511(3)$ Å (Summe der *van-der-Waals*-Radien: *ca.* 3.95 Å¹⁷) zeigen, daß in der Festkörperstruktur nur noch schwache Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen vorhanden sind.

Abb. 2 Molekülstruktur von $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$.^a

^a Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25 %.

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$] für $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$

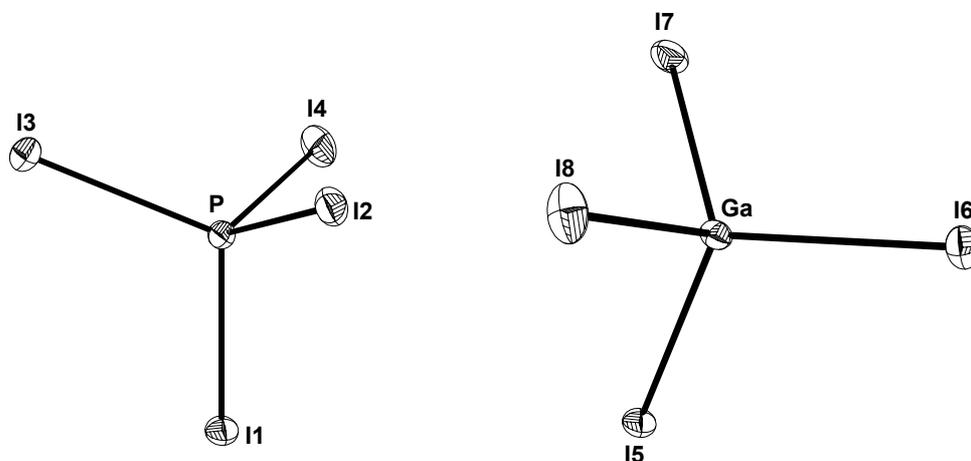
P-I1	2.380(4)	Al-Br1	2.290(5)
P-I2	2.387(4)	Al-Br2B	2.30(1)
P-I3	2.381(4)	Al-Br3	2.314(4)
P-I4	2.376(3)	Al-Br4	2.312(5)
I1-P-I2	109.4(1)	Br1-Al-Br2B	116.8(5)
I1-P-I3	112.0(1)	Br1-Al-Br3	108.0(2)
I1-P-I4	109.5(1)	Br1-Al-Br4	108.0(2)
I2-P-I3	107.4(1)	Br2B-Al-Br3	108.1(7)
I2-P-I4	110.6(1)	Br2B-Al-Br4	108.3(3)
I3-P-I4	107.9(2)	Br3-Al-Br4	107.3(2)
Br1 ... I3	3.449(2)	Br4 ... I2	3.393(2)
Br3 ... I1	3.380(2)		

Abb. 3 Molekülstruktur von $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$.^a

^a Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25 %.

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$] für $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$

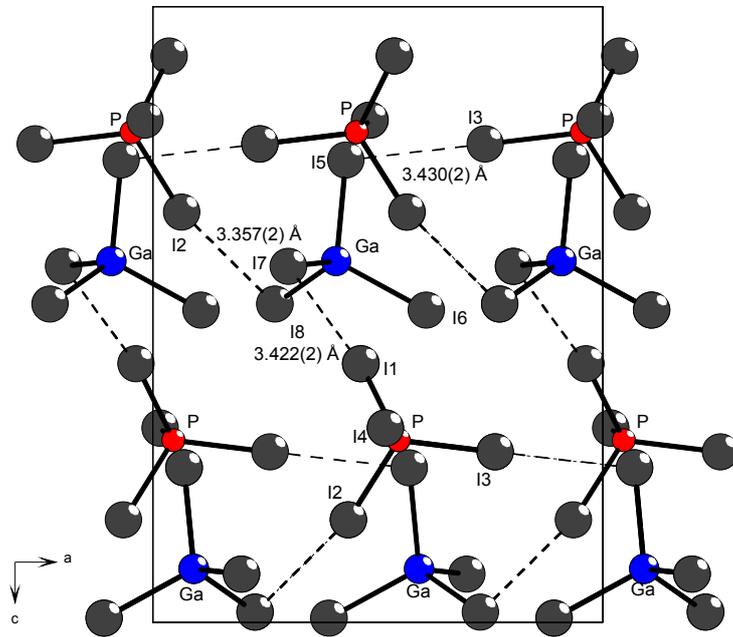
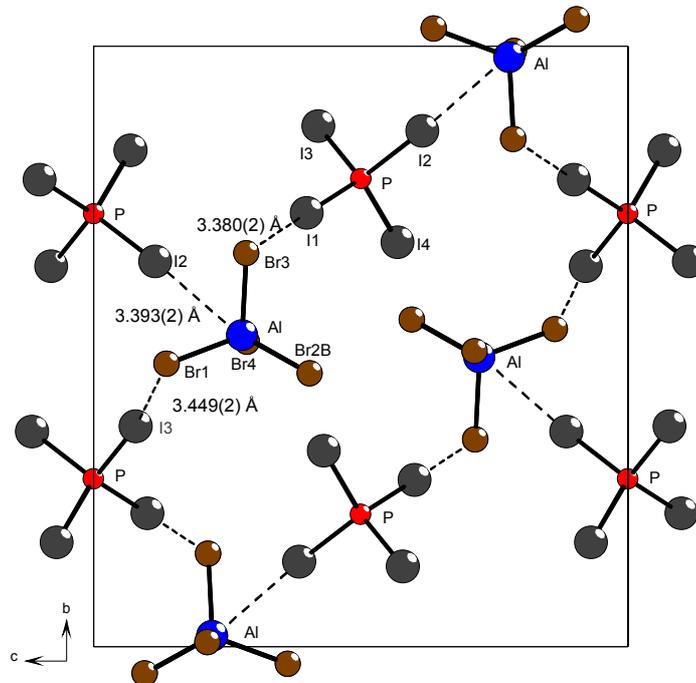
P-I1	2.367(4)	Al-Cl1	2.129(6)
P-I2	2.372(4)	Al-Cl2	2.144(6)
P-I3	2.371(4)	Al-Cl3B	2.18(4)
P-I4	2.361(4)	Al-Cl4B	2.05(4)
I1-P-I2	110.1(2)	Cl1-Al-Cl2	106.8(2)
I1-P-I3	110.0(2)	Cl1-Al-Cl3B	105(1)
I1-P-I4	108.8(2)	Cl1-Al-Cl4B	127(2)
I2-P-I3	109.1(2)	Cl2-Al-Cl3B	112(1)
I2-P-I4	110.5(2)	Cl2-Al-Cl4B	107.8(6)
I3-P-I4	108.4(2)	Cl3B-Al-Cl4B	104(2)
Cl1 ... I2	3.35(2)	Cl2 ... I3	3.315(8)
Cl2 ... I1	3.511(3)	Cl3B ... I4	3.461(7)

Abb. 4 Molekülstruktur von $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$.^a

^a Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25 %.

Tabelle 6 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$

P-I1	2.416(4)	Ga-I5	2.573(2)
P-I2	2.423(4)	Ga-I6	2.510(2)
P-I3	2.414(3)	Ga-I7	2.359(2)
P-I4	2.378(4)	Ga-I8	2.548(2)
I1-P-I2	106.9(1)	I5-Ga-I6	112.90(5)
I1-P-I3	112.6(2)	I5-Ga-I7	107.60(6)
I1-P-I4	110.0(1)	I5-Ga-I8	107.12(6)
I2-P-I3	110.5(1)	I6-Ga-I7	111.83(6)
I2-P-I4	108.8(1)	I6-Ga-I8	108.69(6)
I3-P-I4	108.0(1)	I7-Ga-I8	108.50(6)
I1 ... I7	3.420(2)	I3 ... I5	3.430(2)
I2 ... I8	3.357(2)		

Abb. 5 Darstellung der Elementarzelle von $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$.**Abb. 6** Darstellung der Elementarzelle von $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$.

3.1.4 Ergebnisse und Diskussion der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der ^{31}P -Festkörper-MAS-NMR-Untersuchungen der Reaktionen 1 bis 8 zusammengefaßt.

3.1.4.1 ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der PBr_4^+ -Salze

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $\text{PBr}_4^+\text{AsF}_6^-$ (Reaktion 1) zeigt ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -83$ ppm, die mit den für PBr_4^+ -Salzen berichteten Literaturwerten ($\delta = -72$ bis -80 ppm)³ übereinstimmt. MF_6^- -Salze (M = As, Sb) repräsentieren Verbindungen, in denen Kationen und Anionen nahezu "isoliert" (nur geringfügige Kation ... Anion-Wechselwirkungen) vorliegen. Wie erwartet, zeigt der Vergleich mit den ^{31}P -MAS-NMR-chemischen *Shifts* von $\text{PBr}_4^+\text{AlBr}_4^-$ ($\delta = -79$ ppm) und $\text{PBr}_4^+\text{GaBr}_4^-$ ($\delta = -80$ ppm), daß das ^{31}P -Signal von $\text{PBr}_4^+\text{AsF}_6^-$ aufgrund des nichtkoordinierenden Charakters des Gegenions geringfügig zum höheren Feld verschoben ist.

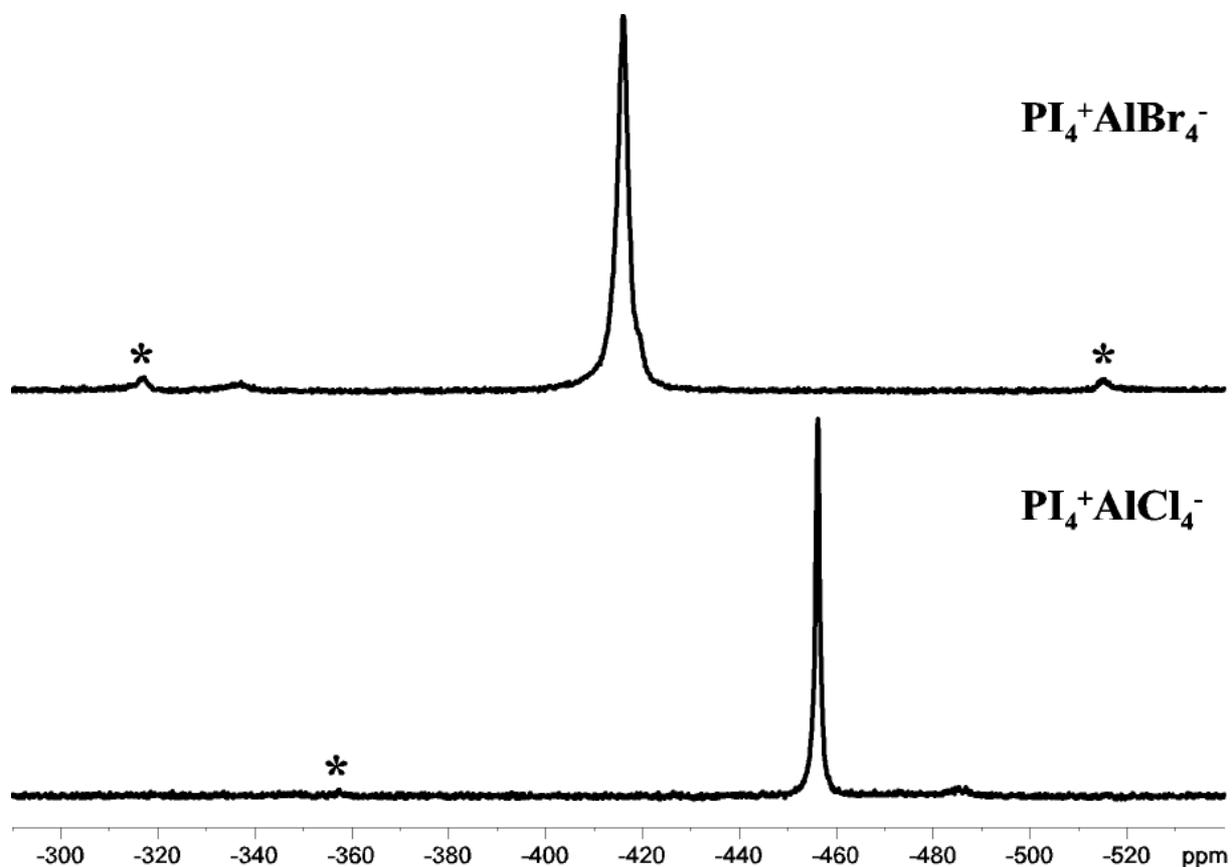
3.1.4.2 ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der PI_4^+ -Salze

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$ (Reaktion 2, Abb. 7) zeigt eine Resonanz bei $\delta = -416$ ppm, die zwischen den isotropen Verschiebungen des polymeren $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$ ($\delta = -295$ ppm) und des "isolierten" $\text{PI}_4^+\text{AsF}_6^-$ ($\delta = -519$ ppm) liegt.⁷ Dies steht im Einklang mit der Molekülstruktur von $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$, welche als "Intermediat" zwischen diesen beiden Extrema beschrieben werden kann.

Tabelle 7 ^{31}P -NMR-isotrope chemische Verschiebungen [ppm relativ zu 85% H_3PO_4 in CDCl_3] für die Reaktionen 1 – 8

Reaktion	Kern	δ [ppm]	rel. Intensität [%]	ω_{rot} [kHz]	Zuordnung	
1	$\text{PBr}_3 + \text{Br}_3^+ \text{AsF}_6^-$	^{31}P	-83	100	25	$\text{PBr}_4^+ \text{AsF}_6^-$
2	$\text{PI}_3 + \text{IBr} + \text{AlBr}_3$	^{31}P	-416	100	20	$\text{PI}_4^+ \text{AlBr}_4^-$
3	$\text{PI}_3 + \text{IBr} + \text{GaBr}_3$	^{31}P	-312	5	25	$\text{PBrI}_3^+ \text{GaBr}_4^-$
			-344	2		$\text{PI}_4^+ \text{GaBrI}_3^-$
			-358	10		$\text{PI}_4^+ \text{GaBr}_2\text{I}_2^-$
			-376	18		$\text{PI}_4^+ \text{GaBr}_3\text{I}^-$
			-387	65		$\text{PI}_4^+ \text{GaBr}_4^-$
		^{71}Ga	37	78	27	GaBr_4^-
		-64	22		GaBrI_3^-	
4	$\text{PI}_3 + \text{ICl} + \text{AlCl}_3$	^{31}P	-456	100	20	$\text{PI}_4^+ \text{AlCl}_4^-$
5	$\text{PBr}_3 + \text{I}_3^+ \text{AsF}_6^-$	^{31}P	-83	81	25	$\text{PBr}_4^+ \text{AsF}_6^-$
			-195	17		$\text{PBr}_3\text{I}^+ \text{AsF}_6^-$
			-315	2		$\text{PBr}_2\text{I}_2^+ \text{AsF}_6^-$
6	$\text{PBr}_3 + \text{I}_3^+ \text{SbF}_6^-$	^{31}P	-33	11	25	$\text{PF}_4^+ \text{SbF}_6^-$
			-81	85		$\text{PBr}_4^+ \text{SbF}_6^-$
			-196	4		$\text{PBr}_3\text{I}^+ \text{SbF}_6^-$
7	$\text{PBr}_3 + \text{IBr} + \text{AlBr}_3$	^{31}P	-79	46	30	$\text{PBr}_4^+ \text{AlBr}_4^-$
			-167	35		$\text{PBr}_3\text{I}^+ \text{AlBr}_4^-$
			-250	16		$\text{PBr}_2\text{I}_2^+ \text{AlBr}_4^-$
			-331	3		$\text{PBrI}_3^+ \text{AlBr}_4^-$
8	$\text{PBr}_3 + \text{IBr} + \text{GaBr}_3$	^{31}P	-68	2	30	$\text{PBr}_4^+ \text{GaBrI}_3^-$
			-74	6		$\text{PBr}_4^+ \text{GaBr}_2\text{I}_2^-$
			-78	5		$\text{PBr}_4^+ \text{GaBr}_3\text{I}^-$
			-80	34		$\text{PBr}_4^+ \text{GaBr}_4^-$
			-155	6		$\text{PBr}_3\text{I}^+ \text{GaBr}_4^-$
			-170	35		$\text{PBr}_3\text{I}^+ \text{GaBr}_4^-$
			-254	12		$\text{PBr}_2\text{I}_2^+ \text{GaBr}_4^-$

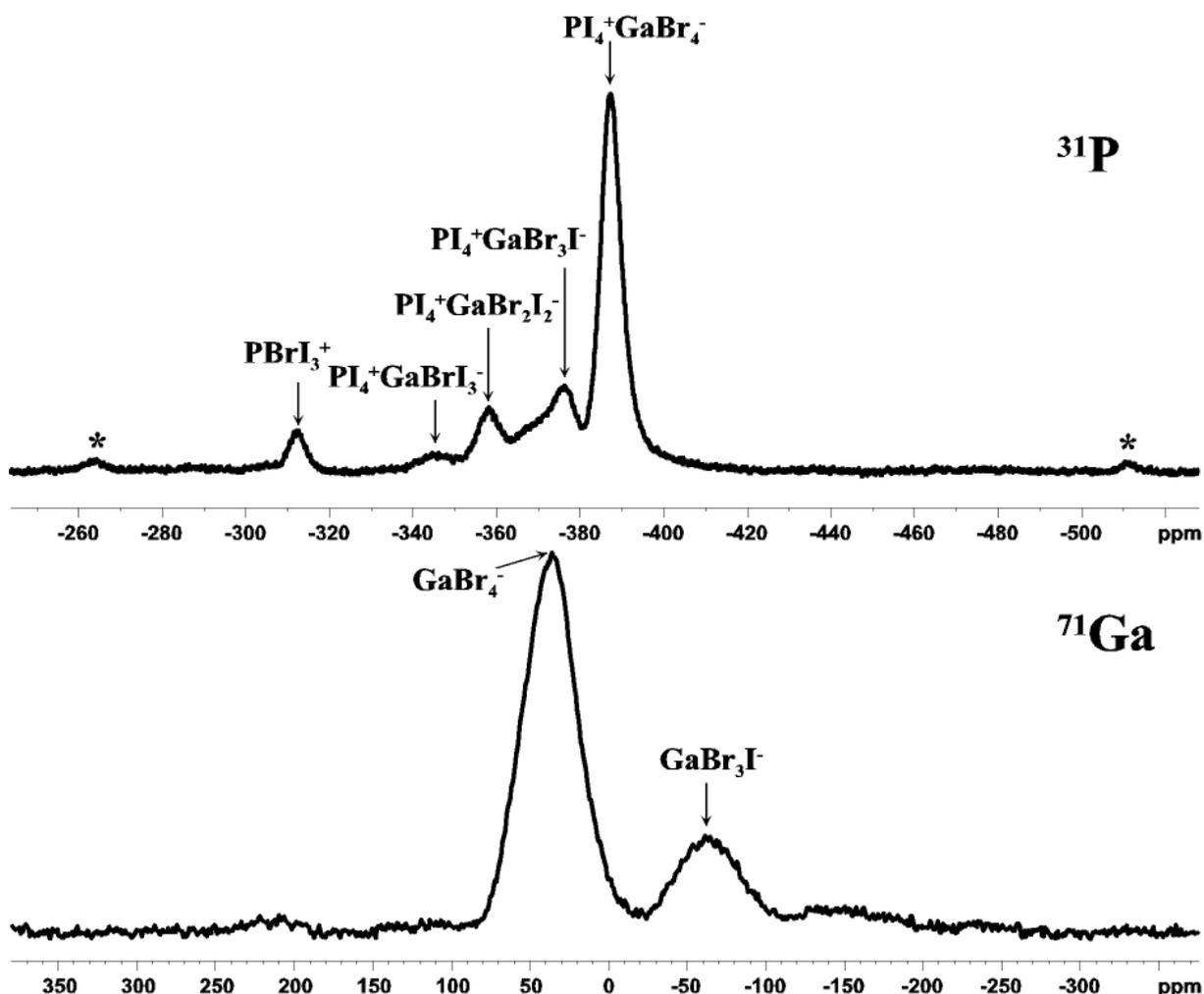
Abb. 7 ^{31}P -NMR-MAS-Spektren von $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$ und $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$ bei einer Rotationsfrequenz von 20 kHz.^a



^a Rotationsseitenbanden sind durch Sternchen gekennzeichnet.

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts 3 (PI_3 / IBr / GaBr_3 , Tabelle 7, Abb. 8) zeigt ein Hauptsignal bei $\delta = -387$ ppm (rel. Int. 65 %), welches der isotropen Verschiebung von $\text{PI}_4^+\text{GaBr}_4^-$ zugeordnet werden kann sowie vier weniger intensive Resonanzen bei $\delta = -376$ (rel. Int.: 18 %, $\text{PI}_4^+\text{GaBr}_3\text{I}^-$), -358 (rel. Int.: 10 %, $\text{PI}_4^+\text{GaBr}_2\text{I}_2^-$), -344 ppm (rel. Int. 2 %, $\text{PI}_4^+\text{GaBr}_3^-$) und -312 ppm (rel. Int.: 5 %, $\text{PBrI}_3^+\text{GaBr}_4^-$).

Abb. 8 ^{31}P - und ^{71}Ga -NMR-MAS-Spektren von Reaktionsprodukt 3 ($\text{PI}_3 / \text{IBr} / \text{GaBr}_3$, s. Tabelle 7) bei Rotationsfrequenzen von 25 (^{31}P) bzw. 27 kHz (^{71}Ga).^a

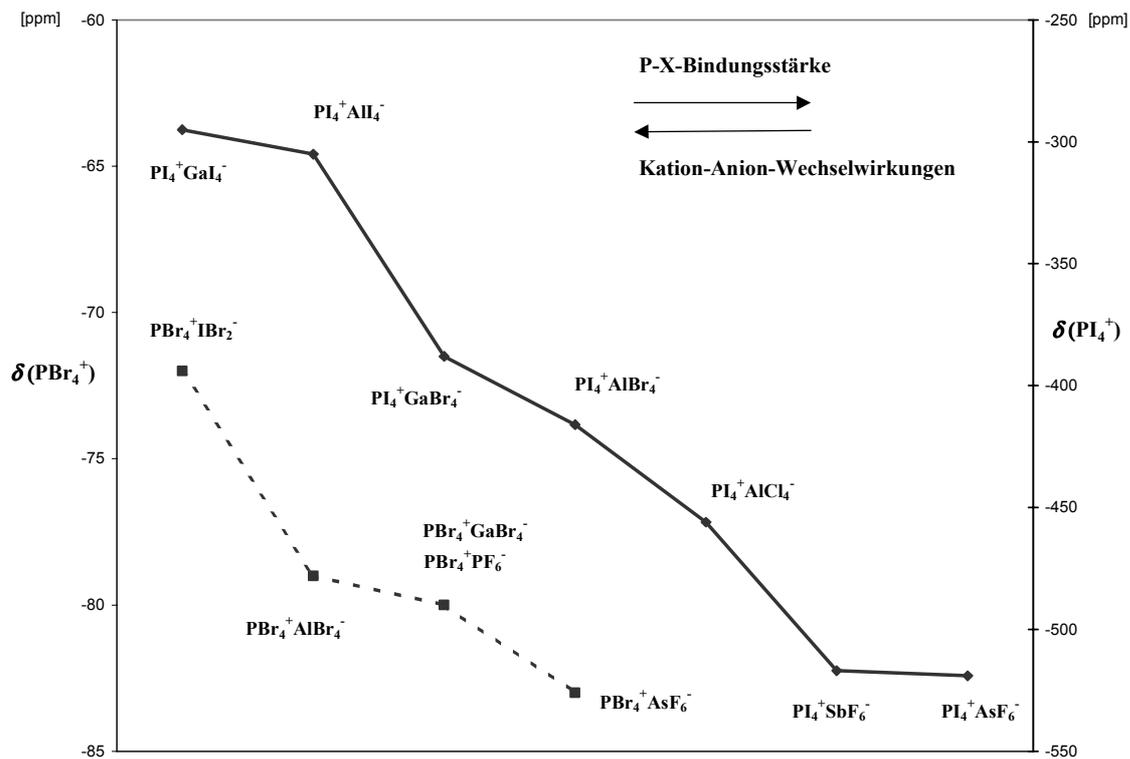


^a Die isotropen chemischen Verschiebungen sind durch Pfeile, Rotationsseitenbanden durch Sternchen gekennzeichnet.

In Abb. 9 sind die ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen einiger PBr_4^+ - und PI_4^+ -Spezies in Anwesenheit verschiedener Gegenanionen zusammengefaßt. Die chemische Verschiebung von PX_4^+ ist abhängig von der chemischen Natur des Gegenanions. Signifikante verbrückende Kation ... Anion-Wechselwirkungen im Kristallgitter führen zu einer Schwächung der P-X-Bindungen in PX_4^+ . Der Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$, $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$ und $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$ zeigt, daß die PI_4^+ -Kationen in $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$ und $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$ mit deutlich kürzeren P-I-Bindungslängen und gleichzeitig schwächeren interatomaren Kation ... Anion-Wechselwirkungen wesentlich "isolierter" vorliegen als in $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$. Je "isolierter" das Kation, desto wirksamer ist der Fermikontakt-Mechanismus,¹⁸ der die Spinbahn-induzierte

Spindichte auf den ^{31}P -Kern überträgt, und desto mehr wird die ^{31}P -Resonanz zu höherem Feld verschoben.⁷ Für das PBr_4^+ -Kation wurden Signale in einem wesentlich kleinerem Bereich gefunden. Dieser liegt zwischen $\delta = -72$ und -83 ppm. Im Gegensatz dazu hat bei den PI_4^+ -Spezies das Anion einen bedeutenden Einfluß. Aufgrund viel größerer Spinbahn-Effekte variiert die ^{31}P -chemische Verschiebung der Signale für PI_4^+ -Salze in einem sehr großen Bereich von $\delta = -295$ ppm ($\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$) bis $\delta = -519$ ppm ($\text{PI}_4^+\text{AsF}_6^-$). Dadurch ist es möglich, die Hochfeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz als Maß der intermolekularen Wechselwirkungen zu nehmen. Daraus läßt sich für die gemischt substituierten Spezies $\text{PI}_4^+\text{EBr}_n\text{I}_{4-n}^-$ ($0 \leq n \leq 4$) folgern, daß die ^{31}P -chemische Verschiebung von PI_4^+ durch schrittweisen Ersatz von Brom durch Iod im Gegenanion bei tieferem Feld auftritt.

Abb. 9 ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen [ppm] einiger PBr_4^+ - und PI_4^+ -Spezies.



Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts 3 (s. Tabelle 7) zeigt eindeutig, daß ein Halogenaustausch in Form eines partiellen Ersatzes von GaBr_4^- durch gemischt substituierte Tetrahalogenogallat(III)-Anionen während der Reaktion aufgetreten ist. Somit können die mit absteigender relativen Signalintensität detektierten Resonanzen bei $\delta = -376$, -358 und -344 ppm den Signalen von $\text{PI}_4^+\text{GaBr}_3\text{I}^-$, $\text{PI}_4^+\text{GaBr}_2\text{I}_2^-$ und $\text{PI}_4^+\text{GaBrI}_3^-$ zugeordnet werden. Über ähnliche Halogenaustauschmechanismen wurden bereits in früheren ^{71}Ga -NMR-Untersuchungen über Ligandenaustauschreaktionen zwischen GaX_4^- und GaY_4^- (X, Y = Cl, Br, I) berichtet. Es konnten in diesen Studien die ^{71}Ga -chemischen Verschiebungen aller binären vierfach-kordinierten Gallate, GaX_4^- (X = Cl, Br, I), wie auch der ternären gemischt substituierten Spezies $\text{GaX}_n\text{Y}_{4-n}^-$ (X, Y = Cl, Br, I) ermittelt werden.¹⁹

Das Vorliegen unterschiedlicher Tetrahalogenogallat(III)anionen im durch Reaktion 3 (s. Tabelle 7) gebildeten Feststoff konnte zusätzlich durch ^{71}Ga -Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Das ^{71}Ga -MAS-NMR-Spektrum (Abb. 8) bei einer Rotationsfrequenz von 27 kHz zeigt zwei breite Zentrallinien bei $\delta = 37$ (rel. Int.: 78 %) und -67 ppm (rel. Int.: 22 %). Die ^{71}Ga -isotropen chemischen Verschiebungen beider Resonanzen stehen im Einklang mit den Ergebnissen vorhergehender ^{71}Ga -NMR-Untersuchungen von $\text{GaBr}_n\text{I}_{4-n}^-$ in Lösung und können den Resonanzen von GaBr_4^- ($\delta^{71}\text{Ga} = 37$ ppm in Festkörper; $\delta^{71}\text{Ga} = 65$ ppm in Lösung¹⁹) und GaBr_3I^- ($\delta^{71}\text{Ga} = -64$ ppm im Festkörper; $\delta^{71}\text{Ga} = -48$ ppm in Lösung¹⁹) zugeordnet werden. Die zu erwartenden weniger intensiven Signale für $\text{GaBr}_2\text{I}_2^-$ ($\delta^{71}\text{Ga} = -173$ ppm in Lösung¹⁹) und GaBrI_3^- ($\delta^{71}\text{Ga} = -309$ ppm in Lösung¹⁹) bei höherem Feld konnten aufgrund der großen Linienbreite der ^{71}Ga -Resonanzen und überlappenden Rotationsseitenbanden nicht identifiziert werden. Die Hochfeldverschiebung der ^{71}Ga -Resonanzen mit einer wachsenden Anzahl an Iodsubstituenten ist ebenfalls auf Spinbahn-Effekte zurückzuführen.²⁰

Die Verunreinigung bei $\delta = -313$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum (Reaktion 3) kann der Resonanz von $\text{PBrI}_3^+\text{GaBr}_4^-$ zugeschrieben werden.

Die ausgesprochen große Hochfeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Resonanz von $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$ bei $\delta = -456$ ppm (Abb. 7, Reaktion 4) bestätigt, daß das PI_4^+ -Kation in $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$, verglichen mit $\text{PI}_4^+\text{EX}_4^-$ (E = Al, Ga; X = Br, I), wesentlich "isolierter" vorliegt und nur geringe I ... Cl-Kation ... Anion-Wechselwirkungen in der Festkörperstruktur vorhanden sind.

3.1.4.3 ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der Reaktionsgemische mit $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$)

Quantenchemische Berechnungen der ^{31}P -Resonanzen der isolierten Kationen $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ zeigen einen signifikanten Einfluß der Spinbahn-Effekte auf die chemische Verschiebung. Während die nichtrelativistischen Berechnungen eine leichte Zunahme der ^{31}P -Resonanz von PBr_4^+ nach PI_4^+ voraussagen, wachsen die Spinbahn-Beiträge in der gleichen Richtung von -205 (PBr_4^+) bis zu -734 (PI_4^+) ppm an und sind daher für die großen, mit ansteigender Iodsubstitution zunehmenden, Hochfeldverschiebungen verantwortlich.⁷ Tabelle 8 zeigt die berechneten isotropen ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen der isolierten Bromiodophosphonium-Kationen $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$) im Vergleich mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Werten. In Abb. 10 sind die berechneten chemischen Verschiebungen im Vergleich mit den experimentellen ^{31}P -Verschiebungen der AsF_6^- - und AlBr_4^- -Salze graphisch dargestellt.

Tabelle 8 Berechnete und experimentelle isotrope ^{31}P -NMR-chemische Verschiebungen [ppm relativ zu 85% H_3PO_4 in CDCl_3]

	$\delta_{\text{nichtrel.}}^b$	$\delta_{\text{SO-corr.}}^c$	$\delta_{\text{1+2 el. -SO-corr.}}^d$	exp. ^e	^f	^g	^h	ⁱ	^j	^k
$\text{PBr}_4^+{}^a$	179	-205	-26	-83	-81		-79	-80		
PBr_3I^+	197	-317	-120	-196	-196		-167	-170		
PBr_2I_2^+	207	-415	-208	-315			-250	-254		
PBrI_3^+	212	-588	-376				-331	-312		
$\text{PI}_4^+{}^a$	211	-734	-523	-519 ^a	-517 ^a	-456	-416	-387	-305 ^a	-295 ^a

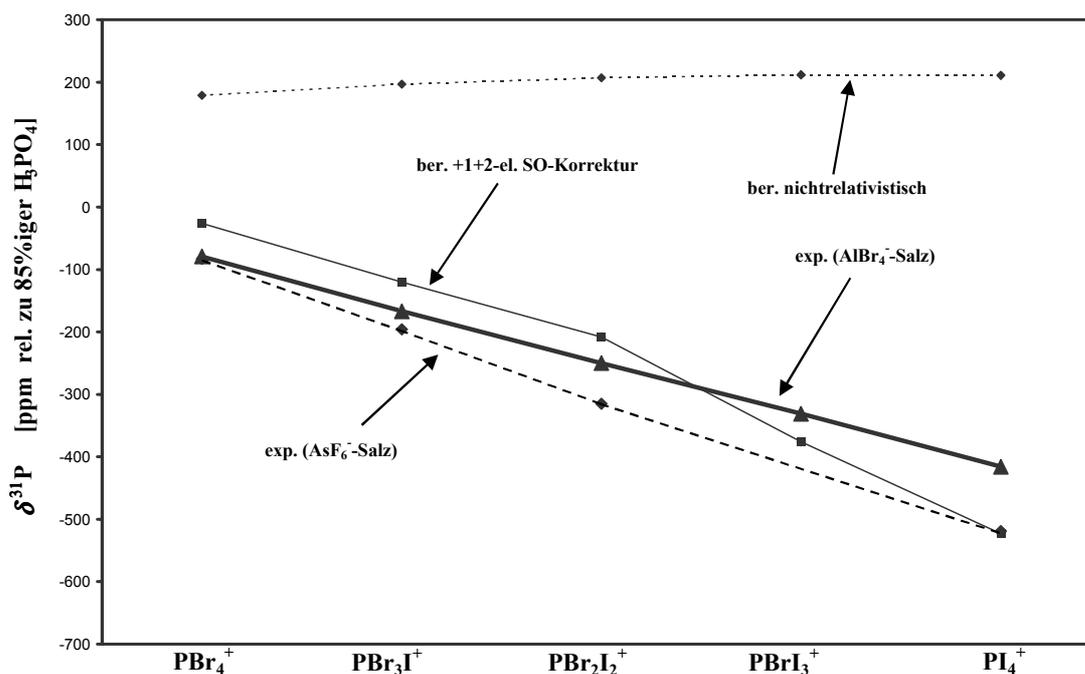
^a s. Lit. 7; ^b Nichtrelativistische Ergebnisse; ^c Spinbahn-Korrektur; ^d mit Ein- und Zwei-Elektronen-Spinbahn-Korrektur; ^e AsF_6^- -Salze; ^f SbF_6^- -Salze; ^g AlCl_4^- -Salz; ^h AlBr_4^- -Salze; ⁱ GaBr_4^- -Salze; ^j AlI_4^- -Salz; ^k GaI_4^- -Salz.

Basierend auf die für $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ berechneten isotropen ^{31}P -chemischen Verschiebungen wurden die experimentell beobachteten Resonanzen der ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte 5 bis 8 zugeordnet (Tabelle 7).

Die Produkte der Reaktionen 5 ($\text{PBr}_3 + \text{I}_3^+\text{AsF}_6^-$) und 6 ($\text{PBr}_3 + \text{I}_3^+\text{SbF}_6^-$) konnten eindeutig als Mischungen von PBr_4^+ - und PBr_3I^+ -Salzen ($\text{PBr}_4^+\text{AsF}_6^-$: $\delta = -83$ ppm; $\text{PBr}_4^+\text{SbF}_6^-$: $\delta = -81$ ppm; $\text{PBr}_3\text{I}^+\text{AsF}_6^-$: $\delta = -195$ ppm; $\text{PBr}_3\text{I}^+\text{SbF}_6^-$: $\delta = -196$ ppm) identifiziert werden. Im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts 5 konnte zusätzlich eine kleine Menge von $\text{PBr}_2\text{I}_2^+\text{AsF}_6^-$ als breite Resonanz bei $\delta = -315$ ppm gefunden werden. Ein weiterer *Peak* bei δ

= -33 ppm im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Reaktionsprodukt 6 (s. Tabelle 7) stellt in Übereinstimmung mit Literaturwerten die ^{31}P -chemische Verschiebung eines PF_4^+ -Kations dar und deutet darauf hin, daß offensichtlich eine partielle Fluorierung des Phosphors während der Reaktion stattgefunden hat.^{1c}

Abb. 10 Vergleich der berechneten und experimentellen isotropen ^{31}P -Verschiebungen.^a



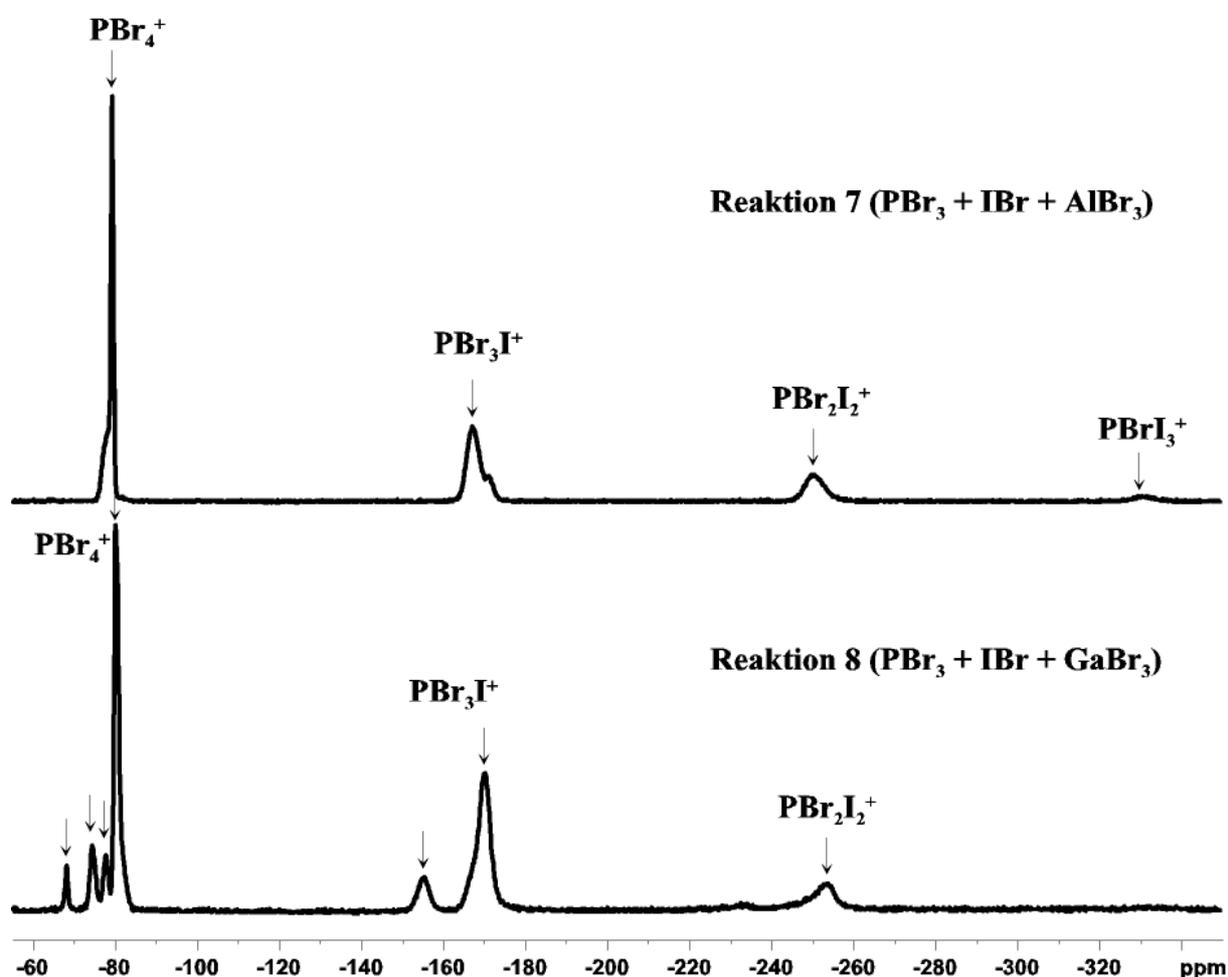
punktierte Linie: Ergebnisse der nichtrelativistischen Berechnung; dünn durchgezogene Linie: Ergebnisse mit Ein- und Zwei-Elektronen-Spinbahn-Korrekturen; durchgezogene Linie: experimentelle Daten der AlBr_4^- -Salze; gestrichelte Linie: experimentelle Daten der AsF_6^- -Salze.

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des durch Reaktion 7 ($\text{PBr}_3 + \text{IBr} + \text{AlBr}_3$, s. Tabelle 7) erhaltenen Produkts bei 30 kHz (Abb. 11) zeigt die Existenz aller gemischt substituierten Bromiodophosphonium-Komplexe. Das Hauptsignal bei $\delta = -79$ ppm ist $\text{PBr}_4^+\text{AlBr}_4^-$ zuzuordnen. Die Resonanz bei $\delta = -167$ repräsentiert die ^{31}P -chemische Verschiebung von $\text{PBr}_3\text{I}^+\text{AlBr}_4^-$. Die intensitätsschwachen und breiten Linien bei $\delta = -250$ und -331 ppm können dem ^{31}P -MAS-NMR-chemischen *Shift* des PBr_2I_2^+ - bzw. des PBrI_3^+ -Tetrabromoaluminat(III)-Salzes zugeordnet werden.

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts 8 ($\text{PBr}_3 / \text{IBr} / \text{GaBr}_3$) bei 30 kHz (Abb. 11) zeigt mehrere Signale, welche im Bereich der chemischen Verschiebungen von PBr_4^+ , PBr_3I^+ und PBr_2I_2^+ liegen. Neben dem Signal für $\text{PBr}_4^+\text{GaBr}_4^-$ bei $\delta = -80$ ppm liegen

drei weitere schmale Linien bei tieferem Feld, welche den Resonanzen von $\text{PBr}_4^+\text{GaBr}_3\text{I}^-$ ($\delta = -78$ ppm), $\text{PBr}_4^+\text{GaBr}_2\text{I}_2^-$ ($\delta = -74$ ppm) und $\text{PBr}_4^+\text{GaBrI}_3^-$ ($\delta = -68$ ppm) zuzuordnen sind. Die intensive Resonanzfrequenz bei $\delta = -170$ ppm liegt im selben Bereich wie $\text{PBr}_3\text{I}^+\text{AlBr}_4^-$ und kann der chemischen Verschiebung von $\text{PBr}_3\text{I}^+\text{GaBr}_4^-$ zugeordnet werden. Das schwächere Signal bei $\delta = -153$ ppm stellt möglicherweise die ^{31}P -chemische Verschiebung von $\text{PBr}_3\text{I}^+\text{GaBr}_3\text{I}^-$ dar. Das ^{31}P -Signal bei $\delta = -254$ ppm liegt nahe der beobachteten Resonanz von $\text{PBr}_2\text{I}_2^+\text{AlBr}_4^-$ und kann somit $\text{PBr}_2\text{I}_2^+\text{GaBr}_4^-$ zugeordnet werden.

Abb. 11 ^{31}P -NMR-MAS-Spektren der Reaktionsprodukte 7 ($\text{PBr}_3 / \text{IBr} / \text{AlBr}_3$, Tabelle 7) und 8 ($\text{PBr}_3 / \text{IBr} / \text{GaBr}_3$, Tabelle 7) bei einer Rotationsfrequenz von 30 kHz.^a



^a Die isotropen chemischen Verschiebungen sind durch Pfeile gekennzeichnet.

In den meisten Fällen repräsentieren AsF_6^- - und SbF_6^- -Salze "ideal" ionische Spezies, wohingegen für EX_4^- -Salze ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}; \text{X} = \text{Br}, \text{I}$) nicht vernachlässigbare Wechselwirkungen zwischen Komplex-Kationen und -anionen zu berücksichtigen sind. Im

Durchschnitt steigt der Hochfeldshift von PBr_4^+ nach PI_4^+ für AlBr_4^- -Salze in Intervallen von ungefähr 85 ppm an. Die steigende Tendenz der ^{31}P -Resonanzen der AsF_6^- -Spezies zum höheren Feld von PBr_4^+ nach PBr_3I^+ (112 ppm) und von PBr_3I^+ nach PBr_2I_2^+ (120 ppm) ist im Gegensatz dazu deutlich höher.

3.1.5 Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren

3.1.5.1 Schwingungsspektren der PBr_4^+ -Salze

Das Ramanspektrum von $\text{PBr}_4^+\text{AsF}_6^-$ ist in Abb. 12 dargestellt. Die fundamentalen Schwingungsfrequenzen und ihre Zuordnung sind im Vergleich mit $\text{PBr}_4^+\text{EBr}_4^-$ (E = Al, Ga) und den berechneten Normalschwingungen für PBr_4^+ in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9 Berechnete (MP2^a) und beobachtete Wellenzahlen [cm^{-1}] für PBr_4^+

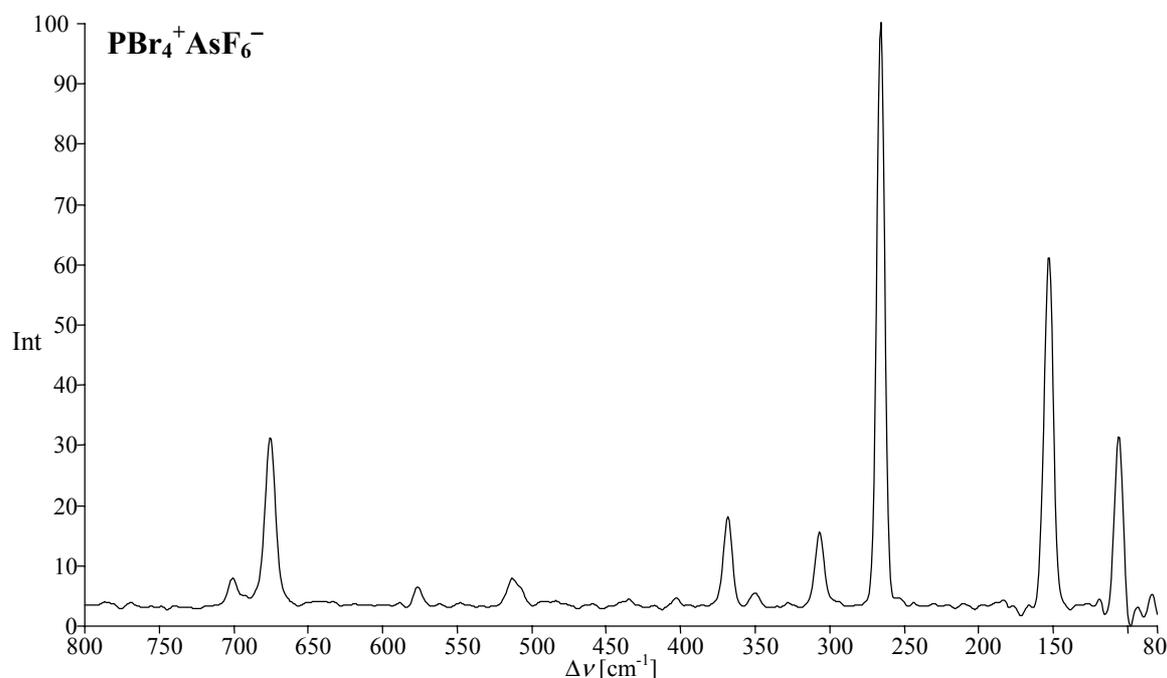
PBr_4^+ Berechnung ^b	$\text{PBr}_4^+\text{AsF}_6^-$		$\text{PBr}_4^+\text{AlBr}_4^-$		$\text{PBr}_4^+\text{GaBr}_4^-$		Zuordnung
	Raman	IR	Raman ^c	IR	Raman ^c	IR	
511 (126)	512 (8)	513s	512sh / 510 (4) / 500 (5)	515 / 490	505 (4, br)	510s	$\nu_3 (T_2, \text{PBr}_4^+)$
263 (0)	266 (100)		256 (100)	264m	258 (100)	250w	$\nu_1 (A_1, \text{PBr}_4^+)$
150 (1)	153 (66)		150 (43)	145vs	153sh / 150 (50)	155m	$\nu_4 (T_2, \text{PBr}_4^+)$
90 (0)	106 (34)		104 (11)	98w	104 (23)	108m	$\nu_2 (E, \text{PBr}_4^+)$
	307 (13)						$2 \times \nu_4 (T_2, \text{PBr}_4^+)$
	701 (4)	697vs					$\nu_3 (T_{1u}, \text{AsF}_6^-)$
	675 (28)	676m					$\nu_1 (A_{1g}, \text{AsF}_6^-)$
	577 (5)	580w					$\nu_2 (E_g, \text{AsF}_6^-)$
		391s					$\nu_4 (T_{1u}, \text{AsF}_6^-)$
	368 (61)						$\nu_5 (T_{2g}, \text{AsF}_6^-)$

^a Details s. Abschnitt 6; ^b in Klammern: IR-Intensität [km mol^{-1}]; ^c s. Lit. 4c.

Die Schwingungsfrequenzen des PBr_4^+ -Kations stimmen mit Literaturwerten überein.^{4c} Die Wellenzahl für die Raman-aktive totalsymmetrische Streckschwingung, $\nu_1 (A_1)$, von PX_4^+ -Spezies ist eine charakteristische Größe, um das Ausmaß intermolekularer Kation ... Anion-Wechselwirkungen abzuschätzen. Die $\nu_1 (A_1)$ -Valenzschwingung bei 266 cm^{-1} in $\text{PBr}_4^+\text{AsF}_6^-$

liegt beträchtlich höher als in $\text{PBr}_4^+\text{EBr}_4^-$ ($\text{E} = \text{Al}: 256 \text{ cm}^{-1}$, $\text{Ga}: 258 \text{ cm}^{-1}$).^{4c} Dies stimmt mit dem bekannten nichtkoordinierenden Charakter der AsF_6^- -Anionen überein. Wie erwartet, findet man in diesen Systemen nur geringfügige Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen. Ein ähnliches Phänomen wird auch für das $(i\text{-Pr})_3\text{PI}^+$ -Kation berichtet. Die P-I-Streckschwingung von $(i\text{-Pr})_3\text{PI}^+\text{SbF}_6^-$ bei 157 cm^{-1} ist im Vergleich zu $(i\text{-Pr})_3\text{PI}^+\Gamma^-$ ($\nu(\text{P-I}): 150 \text{ cm}^{-1}$) und $(i\text{-Pr})_3\text{PI}^+\text{I}_3^-$ ($\nu(\text{P-I}): 148 \text{ cm}^{-1}$) deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben, was auf die kürzeren P-I-Abstände und geringeren intermolekularen Wechselwirkungen in $(i\text{-Pr})_3\text{PI}^+\text{SbF}_6^-$ zurückgeführt wird.²¹

Abb. 12 Ramanspektrum von $\text{PBr}_4^+\text{AsF}_6^-$.



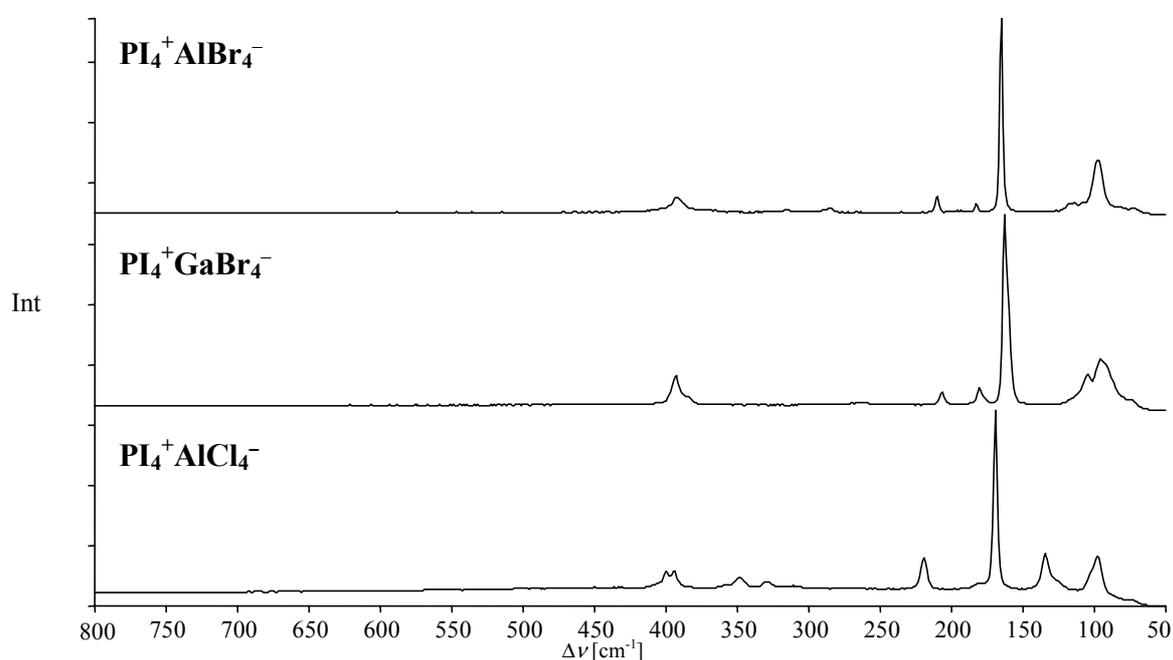
Das IR-Spektrum von $\text{PBr}_4^+\text{AsF}_6^-$ zeigt die zwei für ein "isoliertes" AsF_6^- -Anion zu erwartenden IR-aktiven Schwingungsmodi, ν_3 (T_{1u}) und ν_4 (T_{1u}), bei 697 und 391 cm^{-1} , welche mit Literaturangaben übereinstimmen.²²

Die Raman-aktiven Modi von AsF_6^- , ν_1 (A_{1g}), ν_2 (E_g) und ν_5 (T_{2g}) sind bei 675 , 577 und 368 cm^{-1} zu beobachten. Das Auftreten der zwei Absorptionen bei 676 und 580 cm^{-1} im IR-Spektrum von $\text{PBr}_4^+\text{AsF}_6^-$, welche den Schwingungsmodi ν_1 (A_{1g}) und ν_2 (E_g) von AsF_6^- zuzuordnen sind, führt zur Schlußfolgerung, daß die oktaedrische Symmetrie des Anions in $\text{PBr}_4^+\text{AsF}_6^-$ leicht verzerrt ist.

3.1.5.2 Schwingungsspektren der PI_4^+ -Salze

Die Ramanspektren von $\text{PI}_4^+\text{EBr}_4^-$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) und $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$ sind in Abb. 13 dargestellt. Die berechneten und experimentell beobachteten Wellenzahlen und ihre Zuordnung sind in Tabelle 10 im Vergleich mit den experimentellen Wellenzahlen von $\text{PI}_4^+\text{EI}_4^-$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) und $\text{PI}_4^+\text{MF}_6^-$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) zusammengefaßt.

Abb. 13 Ramanspektren von $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$, $\text{PI}_4^+\text{GaBr}_4^-$ und $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$.



Die berechnete totalsymmetrische Streckschwingung, $\nu_1 (A_1)$, für das freie PI_4^+ liegt bei 173 cm^{-1} . In den Ramanspektren von $\text{PI}_4^+\text{EBr}_4^-$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) kann diese Schwingung als intensivitätsstärkster *Peak* bei 165 ($\text{E} = \text{Al}$) bzw. 163 cm^{-1} ($\text{E} = \text{Ga}$) beobachtet werden. Der Vergleich mit den Schwingungsspektren der eher polymeren Verbindungen $\text{PI}_4^+\text{EI}_4^-$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) zeigt, daß die P-I-Valenzschwingung, $\nu_1 (A_1)$, signifikant zu höheren Wellenzahlen ($12 - 14 \text{ cm}^{-1}$) verschoben ist. Im Gegensatz dazu liegt $\nu_1 (A_1)$ in $\text{PI}_4^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) bei *ca.* 180 cm^{-1} . Dies steht im Einklang mit der Annahme, daß die Schwingungsfrequenzen $\text{PI}_4^+\text{EBr}_4^-$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) bei niedrigeren Wellenzahlen auftritt, da die P-I-Bindungsordnung durch schwache $\text{I} (\text{PI}_4^+) \cdots \text{Br} (\text{EBr}_4^-)$ -Wechselwirkungen verringert wird, wohingegen die PI_4^+ -Kationen in $\text{PI}_4^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) nahezu "isoliert" vorliegen.

Tabelle 10 Berechnete (MP2^a) und beobachtete Wellenzahlen [cm⁻¹] für Pl_4^+

Pl_4^+ Berechnung ^b	$\text{Pl}_4^+\text{AsF}_6^-$ Raman ^c	IR	$\text{Pl}_4^+\text{SbF}_6^-$ Raman ^{c,e}	IR	$\text{Pl}_4^+\text{AlCl}_4^-$ Raman	IR	$\text{Pl}_4^+\text{AlBr}_4^-$ Raman	IR	$\text{Pl}_4^+\text{GaBr}_4^-$ Raman ^d	IR	$\text{Pl}_4^+\text{AlI}_4^-$ Raman ^c	IR	$\text{Pl}_4^+\text{GaI}_4^-$ Raman ^{c,e}	IR	Zuordnung
405 (69)					400 (17) / 394 (17)	399vs	392 (16, br)	393vs, br	393 (17)	390s	380 (20)	380br	378 (20)	382m / 375m	ν_3 (T_2 , Pl_4^+)
173 (0)	178 (20)		181 (30)		169 (100)		165 (100)		163 (100)		152 (100)		151 (100)		ν_1 (A_1 , Pl_4^+)
99 (0)	82 (100)		83 (100)		98 (25)		98 (44)		95 (26)		95 (20)		94 (20)		ν_4 (T_2 , Pl_4^+)
65 (0)	71 (60)		72 (60)				71 (3)		74 (3)		77 (5)		72 (5)		ν_2 (E , Pl_4^+)
	697s		657s												ν_3 (T_{1u} , MF_6^-)
	392s		285s												ν_4 (T_{1u} , MF_6^-)
							496s, br	392 (16, br)	393vs, br	263 (3)	321 (5)	329br	211 (5)	234s / 223vs	ν_3 (T_2 , EX_4^-)
	350 (14)	354w	210 (11)	207w	207 (9)	207w	149 (40)	147 (30)							ν_1 (A_1 , EX_4^-)
	219 (24)	219m	114 (11)	105 (18)											ν_4 (T_2 , EX_4^-)
	134 (26)		98 (44)	74 (3)											ν_2 (E , EX_4^-)

^a Details s. Abschnitt 6; ^b in Klammern: IR-Intensität [km mol^{-1}]; ^c s. Lit. 6; ^d GaBr_4^- -Anionen sind zum Teil durch $\text{GaBr}_3\Gamma^-$ substituiert. Zwei intensive IR-Absorptionen bei 278 und 240 cm^{-1} können den Valenzschwingungen des $\text{GaBr}_3\Gamma^-$ -Anions zugeordnet werden; ^e s. Lit. 7.

Die Anwesenheit der Anionen EBr_4^- ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) wird durch die symmetrische Valenzschwingung $\nu_1 (A_1)$ bei 210 cm^{-1} ($\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$) bzw. 207 cm^{-1} ($\text{PI}_4^+\text{GaBr}_4^-$), welche mit Literaturangaben übereinstimmen ($\nu_1 (\text{AlBr}_4^-)$: 212 cm^{-1} ;²³ $\nu_1 (\text{GaBr}_4^-)$: 210 cm^{-1} ²⁴) bestätigt. Die starken Absorptionen in den IR-Spektren bei 393 cm^{-1} ($\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$) und 263 cm^{-1} ($\text{PI}_4^+\text{GaBr}_4^-$) können der antisymmetrischen Streckschwingung $\nu_3 (T_2)$ von EBr_4^- zugeordnet werden. Durch die Ergebnisse der ^{31}P - und ^{71}Ga -MAS-NMR-Untersuchungen konnte bestätigt werden, daß Reaktionsprodukt 3 ($\text{PI}_3 + \text{IBr} + \text{GaBr}_3$) ein Gemisch war, welches hauptsächlich aus $\text{PI}_4^+\text{GaBr}_4^-$ und Verunreinigungen von $\text{PI}_4^+\text{EBr}_n\text{I}_{4-n}^-$ bestand. Zwei intensive Absorptionen bei 278 und 240 cm^{-1} in den IR-Spektrum von $\text{PI}_4^+\text{GaBr}_4^-$ können den Valenzschwingungen des teilweise substituierten GaBr_3I^- -Anions zugeordnet werden. Die Ramanspektren von $\text{PI}_4^+\text{EBr}_4^-$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) zeigen zusätzlich schwache Banden bei *ca.* 182 cm^{-1} , welche auf geringfügige Verunreinigungen durch Iod zurückzuführen sind. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ^{31}P -MAS-NMR-Untersuchungen liegt die experimentell beobachtete symmetrische P-I-Streckschwingung, $\nu_1 (A_1)$, des "isolierter" vorliegenden Salzes $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$ mit 169 cm^{-1} bei höheren Wellenzahlen als in den Komplexen $\text{PI}_4^+\text{EX}_4^-$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). Die Raman- und IR-Frequenzen bei *ca.* 496 (ν_3), 350 (ν_1), 219 (ν_4) und 134 cm^{-1} (ν_2) stimmen mit den für AlCl_4^- literaturbekannten Fundamentalschwingungen überein ^{2e} und bestätigen die Gegenwart des Anions.

3.1.5.3 Schwingungsspektren der Reaktionsgemische mit $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$)

Die Raman- und IR-Spektren der Reaktionsprodukte 5 bis 8 ergeben extrem komplexe Spektren. Die Zuordnung der Fundamentalschwingungen der gemischt substituierten Bromiodophosphonium-Komplexe ist daher sehr schwierig. Neben den Frequenzen von PBr_4^+ wurden die Normalschwingungen der Anionen AsF_6^- (Reaktion 5, $\text{PBr}_3 + \text{I}_3^+\text{AsF}_6^-$), SbF_6^- (Reaktion 6, $\text{PBr}_3 + \text{I}_3^+\text{SbF}_6^-$), AlBr_4^- (Reaktion 7, $\text{PBr}_3 + \text{IBr} + \text{AlBr}_3$) und GaBr_4^- (Reaktion 8, $\text{PBr}_3 + \text{IBr} + \text{GaBr}_3$) in den Schwingungsspektren beobachtet. Unter Berücksichtigung der berechneten Wellenzahlen und den Ergebnissen der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren, konnten die Fundamentalschwingungen des PBr_3I^+ -Kations zugeordnet werden (Tabelle 11).

Die Raman-aktive Streckschwingung ν_1 (A_1) kann als intensiver *Peak* in den Ramanspektren bei 240 (AsF_6^- , Reaktion 5), 237 (SbF_6^- , Reaktion 6) und 222 cm^{-1} (GaBr_4^- , Reaktion 8) beobachtet werden. Wie erwartet, zeigt sich eine deutliche Verschiebung aller Schwingungsmodi zu höheren Wellenzahlen, wenn in den Komplexen anstatt einem Tetrahalogenoaluminat- oder Tetrahalogenogallat-Anion AsF_6^- oder SbF_6^- als Anion vorliegt.

Tabelle 11 Berechnete (MP2^a) und beobachtete Wellenzahlen [cm^{-1}] für PBr_3I^+

PBr_3I^+	$\text{PBr}_3/\text{I}_3\text{AsF}_6$ Reaktion 5		$\text{PBr}_3/\text{I}_3\text{SbF}_6$ Reaktion 6		$\text{PBr}_3/\text{IBr}/\text{AlBr}_3$ Reaktion 7 ^c	$\text{PBr}_3/\text{IBr}/\text{GaBr}_3$ Reaktion 8		Zuordnung
Berechnung ^b	Raman	IR	Raman	IR	IR	Raman	IR	
497 (102)		498m		497m	486m	486 (5)	482m	ν_4 (A_1 , PBr_3I^+)
462 (119)		466m		464m	456m	452 (6)	447m	ν_2 (E , PBr_3I^+)
237 (1)	240 (25)	242w	237 (100)	239w	226m	223 (100)	222m	ν_1 (A_1 , PBr_3I^+)
139 (1)	141 (16)					138 (39)		ν_3 (E , PBr_3I^+)
132 (1)	136 (17)					124 (47)		ν_6 (A_1 , PBr_3I^+)
88 (0)								ν_5 (E , PBr_3I^+)

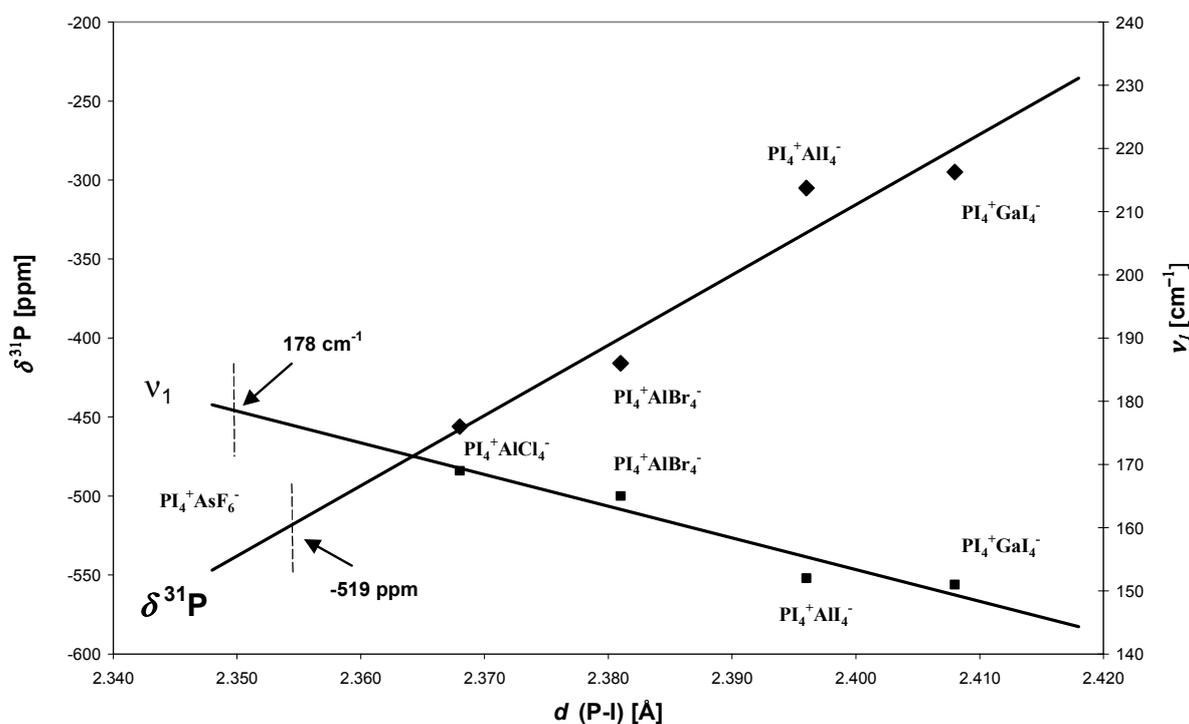
^a Details s. Abschnitt 6; ^b in Klammern: IR-Intensität [km mol^{-1}]; ^c Das Ramanspektrum von Reaktionsprodukt zeigt Fluoreszenz. Daher sind keine Ramandaten verfügbar.

3.1.6 Zusammenfassung

Die ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen der PI_4^+ -Spezies zeigen ungewöhnlich starke Hochfeldverschiebungen im Bereich zwischen -295 ppm ($\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$, $\Delta\delta_{\text{coord}} = -532\text{ ppm}$) und -519 ppm ($\text{PI}_4^+\text{AsF}_6^-$, $\Delta\delta_{\text{coord}} = -756\text{ ppm}$), welche auf Spinbahn-Effekte zurückzuführen sind. Der Hochfeldshift zeigt eine starke Abhängigkeit vom jeweiligen Gegenanion. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$, $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$, $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$, ^{31}P -MAS-NMR- und schwingungsspektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß das PI_4^+ -Kation je nach Eigenschaft des Gegenanions entweder eher "isoliert" oder eher polymer vorliegt. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen nehmen in den PI_4^+ -Komplexen in der Reihenfolge $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^- \geq \text{PI}_4^+\text{AlI}_4^- > \text{PI}_4^+\text{GaBr}_4^- \geq \text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^- > \text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^- > \text{PI}_4^+\text{SbF}_6^- \geq \text{PI}_4^+\text{AsF}_6^-$ ab. Die dadurch steigende P-I-Bindungsordnung (kürzere P-I-Bindungslängen, stärkere P-I-Kraftkonstanten) im PI_4^+ -Kation verursacht eine Verschiebung der ^{31}P -Resonanz zu höherem Feld (niedrigeren Frequenzen) bzw. eine

Verschiebung der Normalschwingungen zu höheren Wellenzahlen. Die totalsymmetrische Streck-schwingung, $\nu_1 (A_1)$, von PI_4^+ -Spezies liegt im Bereich zwischen 150 ($PI_4^+EI_4^-$; E = Al, Ga) und 180 cm^{-1} ($PI_4^+AsF_6^-$) und ist eine charakteristische Normalschwingung, um das Ausmaß intermolekularer Kation ... Anion-Wechselwirkungen und die P-I-Bindungslänge abzuschätzen. Durch Auftragen der durchschnittlichen P-I-Bindungslänge gegen die chemische Verschiebung bzw. gegen die $\nu_1 (PI_4^+)$ -Streck-schwingung (Abb. 14) läßt sich durch lineare Regression abschätzen, daß der P-I-Abstand in $PI_4^+AsF_6^-$ ungefähr zwischen 2.350 und 2.354 Å liegen sollte.

Abb. 14 Auftragung der ^{31}P -chemischen Verschiebung und der $\nu_1 (PI_4^+)$ -Streck-schwingung als Funktion der P-I-Bindungslänge des PI_4^+ -Kations.^a



^a Lineare Regression: ◆ für $\delta^{31}P (PI_4^+)$: $d (P-I) = 1/10991 [\delta^{31}P (PI_4^+)] + 2.47$;
 ■ für $\nu_1 (PI_4^+)$: $d (P-I) = -1/502.1 [\nu_1 (PI_4^+)] - 2.71$.

Entscheidend für die Stärke der Kation ... Anion-Wechselwirkungen sind die Halogenatome des Anions, welche für X in der Reihenfolge $F < Cl < Br < I$ zunehmen. Das Zentralatom des Anions hat dagegen nur geringfügigen Einfluß auf die chemische Verschiebung und die Normalschwingungen des PI_4^+ -Kations (vgl. z.B. AsF_6^- und SbF_6^- oder All_4^- und GaI_4^-).

Für die PBr_4^+ -Komplexe sinken die Wechselwirkungen zwischen Komplexkation und -anion in der Reihenfolge $PBr_4^+AlBr_4^- \geq PBr_4^+GaBr_4^- > PBr_4^+AsF_6^-$. Die Wellenzahlen der ν_1 -P-Br-Schwingung von PBr_4^+ sind analog zu den PI_4^+ -Salzen mit zunehmend "isolierterem" Charakter von $PBr_4^+AlBr_4^-$ nach $PBr_4^+AsF_6^-$ zu höheren Wellenzahlen verschoben ($\nu_1(PBr_4^+) = 250 - 266 \text{ cm}^{-1}$). Die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -Resonanzen von PBr_4^+ variieren allerdings, verglichen mit den PI_4^+ -Spezies, in einem wesentlich kleinerem Bereich ($\delta = -72$ bis -83 ppm). Dies ist auf die geringeren Spinbahneffekte in PBr_4^+ zurückzuführen.

Durch die Reaktionen von PBr_3 mit $I_3^+MF_6^-$ ($M = As, Sb$) und PBr_3 mit IBr und EBr_3 ($E = Al, Ga$) konnte erstmalig die Existenz der bisher unbekanntem gemischt substituierten Bromiodophosphonium-Kationen $PBr_nI_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 3$) durch ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Sowohl die experimentellen Ergebnisse als auch die quantenchemische Berechnungen zeigen, daß der Hochfeld*shift* für $PBr_nI_{4-n}^+$ aufgrund wachsender Spinbahneffekte in Intervallen von ca. 85 ppm entlang $PBr_4^+ < PBr_3I^+ < PBr_2I_2^+ < PBrI_3^+ < PI_4^+$ ansteigt. Im Falle von MF_6^- ($M = As, Sb$) als Gegenanion liegen die Kationen wesentlich "isolierter" vor. Daher ist die entsprechende Zunahme zu höherem Feld deutlich größer.

Das Vorliegen geringer Mengen gemischt substituiertes Tetrabromiodogallat(III)anionen in den Reaktionsprodukten 3 ($PI_3 + IBr + GaBr_3$) und 8 ($PBr_3 + IBr + GaBr_3$) zeigt, daß während der Reaktion ein Halogenaustausch stattfindet, welcher zu einem Gleichgewicht zwischen $GaBr_3$ und $GaBr_nI_{3-n}$ in Lösung führt. In den analogen Reaktionen mit $AlBr_3$ (Reaktion 2 und 7) wurde dagegen kein Halogenaustausch beobachtet.

3.2 1, 1, 1, 2, 2-Pentaiodo-diphosphanium-Kationen

3.2.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

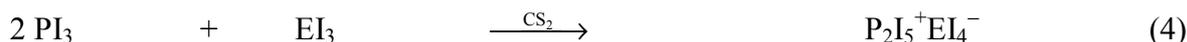
Durch die Umsetzung von PI_3 und AlI_3 in CS_2 erhielten *Baudler* und *Wetter* 1964 die tiefrot farbige Koordinationsverbindung $2 \text{PI}_3 \cdot \text{AlI}_3$.²⁵ Sie vermuteten, daß die Verbindung als monomere Struktur mit einer symmetrischen, trigonal-bipyramidalen Anordnung (D_{3h} -Symmetrie) mit sp^3d -Bindungshybridisierung und eine Koordinationszahl von 5 am Aluminiumatom, analog zu $(\text{Me}_3\text{N})_2\text{AlH}_3$, vorliegt.²⁶ Das 2 : 1-Addukt von PI_3 und AlI_3 wurde 1983 von *Pohl* durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig als $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{AlI}_4^-$ identifiziert.²⁷ *Pohl* vermutete einen Reaktionsmechanismus über die intermediäre Bildung von "PI₂⁺", welches durch Γ^- -Abstraktion der Lewis-Säure AlI_3 unter Bildung von AlI_4^- entsteht. Im nächsten Schritt, reagiert "PI₂⁺" mit einem zweiten PI_3 -Molekül und bildet durch P-P-Verknüpfung das P_2I_5^+ -Kation.³ Ähnlich wie in $\text{PI}_4^+\text{AlI}_4^-$,¹¹ sind in $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{AlI}_4^-$ Kationen und Anionen durch verbrückende $\text{I} \cdots \text{I}$ -Wechselwirkungen miteinander verbunden. Der P-P-Abstand im P_2I_5^+ -Kation (2.22(1) Å) ist mit der P-P-Bindungslänge in P_2I_4 (2.230(3) Å) vergleichbar.²⁸

Wie auch die verwandten Alkylphosphortetraiodide RPI_4 ($\text{R} = \text{Me}$,²⁹ *i*-Pr,³⁰ *t*-Bu,⁷ Me_3SiCH_2 ⁷) und die Tetraiodophosphonium-Kationen in $\text{PI}_4^+\text{AlI}_4^-$ ¹¹ und $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$, existiert das P_2I_5^+ -Kation nur im festen Zustand.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die P_2I_5^+ -Salze $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{EI}_4^-$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) synthetisiert und durch Raman-, IR- und ³¹P-Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im Vergleich mit den Ergebnissen von DFT-Berechnungen, wurden die experimentell erhaltenen Schwingungsspektren systematisch den Normalschwingungen von P_2I_5^+ zugeordnet. Die Struktur von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$ wurde durch Röntgenstrukturaufklärung eindeutig bestimmt.³¹

3.2.2 Darstellung von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{EI}_4^-$ (E= Al, Ga, In)

Alle P_2I_5^+ -Salze wurden durch die Reaktion von zwei Äquivalenten PI_3 mit einem Äquivalent von EI_3 (E= Al, Ga, In), Gleichung 4 (Reaktionen 9, 11 und 13, s. 5.4.10 – 5.4.12), oder durch die Reaktion von P_2I_4 mit I_2 und EI_3 (E= Al, Ga, In) in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 : 1, Gleichung 5 (Reaktionen 10, 12 und 14, s. 5.4.10 – 5.4.12), in CS_2 dargestellt.



Das P_2I_5^+ -Kation existiert nur im festen Zustand. Die Lösungen von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{EI}_4^-$ (E = Al, Ga, In) in CS_2 enthalten nur PI_3 ($\delta^{31}\text{P} = +178$ in CS_2 ³²) und das korrespondierende Triiodid EI_3 (E = Al, Ga, In; s. Gleichung 6). Beim Verdampfen des Lösungsmittels bildet sich $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{EI}_4^-$ wieder zurück.



Die versuchte Darstellung von P_2I_5^+ -Salzen mit "isolierten", Iod-freien Anionen, wie AsF_6^- oder SbF_6^- , durch die Reaktion von P_2I_4 mit $\text{I}_3^+\text{AsF}_6^-$ oder $\text{I}_3^+\text{SbF}_6^-$ in verschiedenen Lösungsmitteln, mißlang. Diese Reaktionen wurden analog den Darstellungen von $\text{PI}_4^+\text{AsF}_6^-$ und $\text{PI}_4^+\text{SbF}_6^-$ durchgeführt.^{5,8} Jedoch führten diese Reaktionen nur zur Zersetzung in die thermodynamisch stabileren Produkte PF_3 , I_2 und AsI_3 bzw. SbI_3 , welche durch Ramanspektroskopie identifiziert wurden. Daraus kann gefolgert werden, daß das P_2I_5^+ -Kation nur durch Anionen wie EI_4^- (E = Al, Ga, In) stabilisiert werden kann.

3.2.3 Struktur des 1, 1, 1, 2, 2-Pentaiodo-diphosphanium-Kationen

3.2.3.1 Quantenchemische Studie zum $P_2I_5^+$ -Kation

In Tabelle 12 sind die auf B3LYP-Niveau theoretisch berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel im Vergleich mit den Kristallstrukturen von $P_2I_5^+AlI_4^-$ ²⁷ und $P_2I_5^+GaI_4^-$ (s. 3.2.3.2) aufgeführt. Abb. 15 zeigt die auf B3LYP-Niveau (B3LYP / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6) optimierte Minimumstruktur des freien $P_2I_5^+$ -Kations. Das Kation repräsentiert auf diesem Niveau ein stabiles Minimum (stationärer Punkt, keine imaginären Frequenzen). Aus sterischen Gründen zeigt $P_2I_5^+$ wie erwartet eine gestaffelte ("staggered") Konformation mit einem I1-P1-P2-I5-Torsionswinkel von 54.3° und drei signifikant unterschiedlichen P-I-Bindungslängen ($d(P1-I1) = 2.445 \text{ \AA}$, $d(P1-I2,I3) = 2.442 \text{ \AA}$, $d(P2-I4,5) = 2.257 \text{ \AA}$). Die experimentell nicht beobachtete ekliptische ("eclipsed") Konformation (Abb. 16) repräsentiert einen Übergangszustand (NIMAG = 1, -14 i cm^{-1}), der die interne Rotation um die P-P-Achse beschreibt. Die berechnete Rotationsbarriere beträgt E^a (B3LYP, 298 K) = $2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die berechneten NBOs (natürliche Bindungorbitale) weisen auf kovalente P-I-Bindungen hin, wobei die positive Ladung nahezu gleichmäßig über alle Atome verteilt ist (Tabelle 13).

Abb. 15 Berechnete Molekülstruktur von $P_2I_5^+$.

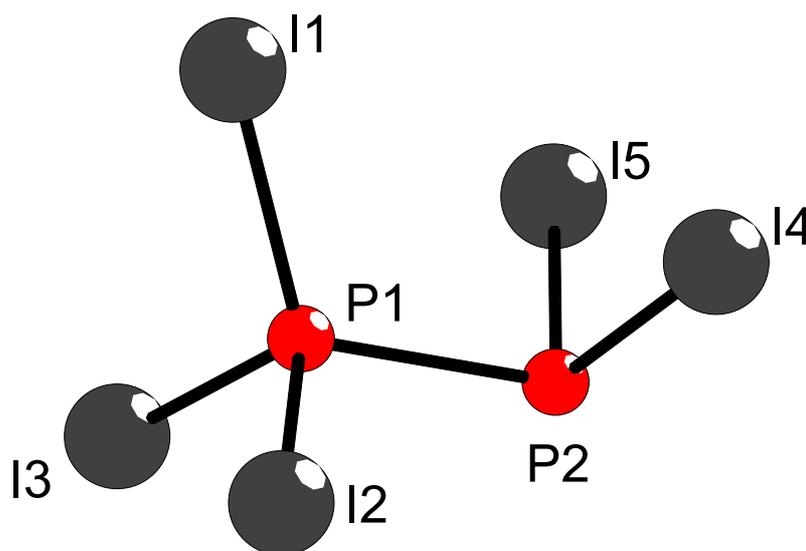


Tabelle 12 Berechnete (B3LYP^a) Gesamtenergien (E_{tot}), Nullpunktsschwingungsenergien (ZPE), Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$] für das 1,1,1,2,2-Pentaiododiphosphanium-Kation P_2I_5^+

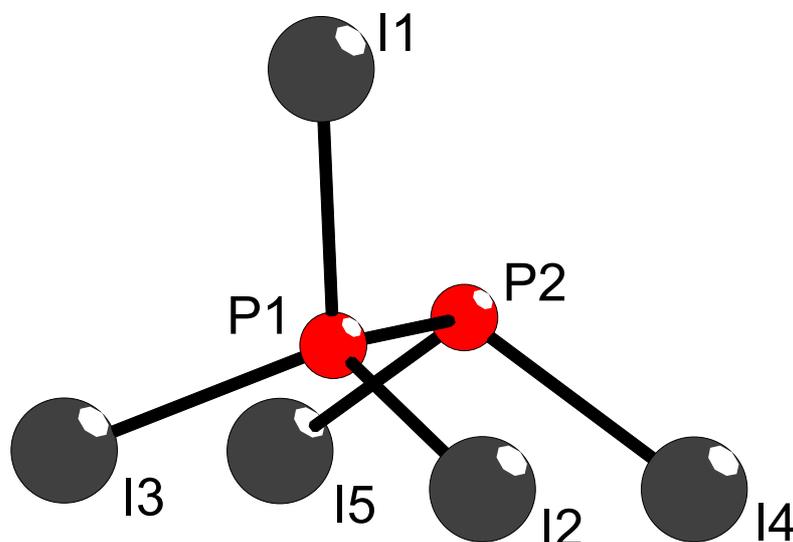
	P_2I_5^+ - gestaffelt	$\text{P}_2\text{I}_5^+\text{AlI}_4^-$	$\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$	P_2I_5^+ - ekliptisch
	Berechnung	Röntgenstruktur-	Röntgenstruktur-	Berechnung
	B3LYP	analyse ^b	analyse ^c	B3LYP
Punktgruppe	C_s			C_s
E_{tot} [a.u.]	-739.540970			-739.536075
<i>NIMAG</i>	0			1
ZPE [kcal mol ⁻¹]	3.77			3.66
P1-P2	2.366	2.22(1)	2.227(3)	2.490
P1-I1	2.445	2.399(9)	2.401(2)	2.445
P1-I2	2.442	2.339(9)	2.413(2)	2.446
P1-I3	2.442	2.41(1)	2.391(2)	2.446
P2-I4	2.457	2.419(9)	2.421(2)	2.446
P2-I5	2.457	2.420(9)	2.442(2)	2.446
I1-P1-I2	109.7	108.4(4)	109.09(9)	108.7
I2-P1-I3	108.5	108.9(4)	109.04(9)	107.8
I4-P2-I5	106.1	103.8(4)	103.13(9)	106.4
I1-P1-P2	116.9	117.5(4)	117.5(1)	99.6
I2-P1-P2	105.8	105.9(9)	106.0(1)	115.7
I4-P1-P2	100.0	95.9(4)	95.6(1)	102.6
I5-P1-P2	100.0	95.7(4)	95.1(1)	102.6
I1-P1-P2-I4	54.3		52.3(1)	124.9
I2-P1-P2-I4	68.2		69.9(1)	8.7

^a B3LYP / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6; ^b s. Lit. 27; s. Tabelle 14.

Tabelle 13 Berechnete (B3LYP^a) NPA-Partialladungen für das 1,1,1,2,2-Pentaiododiphosphanium-Kation P_2I_5^+

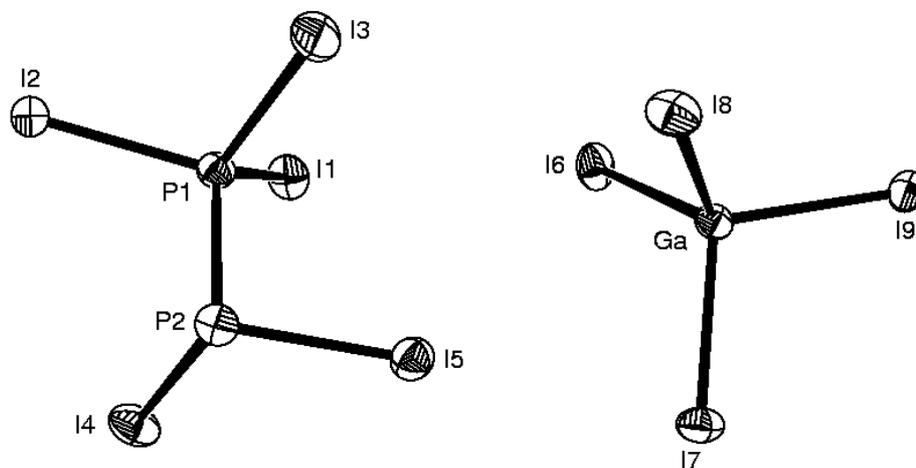
	P1	P2	I1	I2, I3	I4, I5
P_2I_5^+	0.04	0.15	0.20	0.20	0.11

^a B3LYP / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6.

Abb. 16 Übergangszustand für die interne Rotation von P_2I_5^+ .

3.2.3.2 Kristallstruktur von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$

In Tabelle 14 sind die ausgewählten strukturellen Daten der Kristallstruktur von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$ (Abb. 17) aufgeführt. $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$ und $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{AlI}_4^-$ kristallisieren isotyp. Die P-P-Bindungslänge von 2.227(3) Å ist vergleichbar mit der P-P-Bindungslängen in $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{AlI}_4^-$ (2.22(1) Å)²⁷ und P_2I_4 (2.230(3) Å).²⁸ Das P_2I_5^+ -Kation zeigt eine gestaffelte Konformation mit einem I1-P1-P2-I4-Torsionswinkel von 52.3(1)°. In Übereinstimmung mit der theoretisch berechneten Minimumstruktur (B3LYP) für P_2I_5^+ , sind die P-I-Bindungslängen des PI_2 -Fragments (2.421(2), 2.442(2) Å) bedeutend länger als die P-I-Bindungslängen der PI_3 -Einheit (2.391(2) – 2.413(2) Å).

Abb. 17 Molekülstruktur von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$.^a

^a Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25 %.

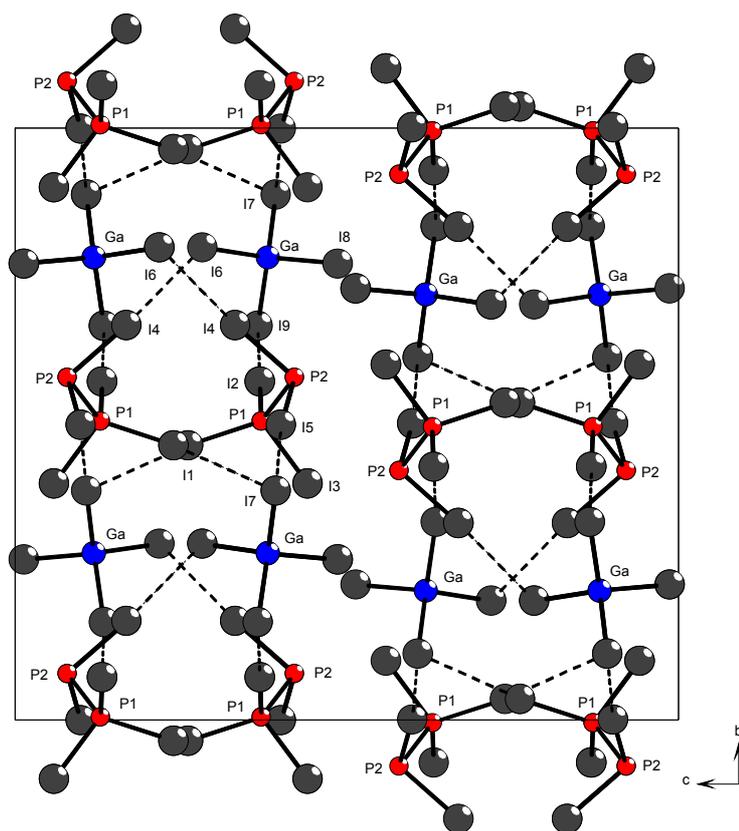
Tabelle 14 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$

P1-P2	2.227(3)	I1-P1-I2	109.09(9)
P1-I1	2.401(2)	I2-P1-I3	109.04(9)
P1-I2	2.413(2)	I4-P2-I5	103.13(9)
P1-I3	2.391(2)	I1-P1-P2	117.5(1)
P2-I4	2.421(2)	I2-P1-P2	106.0(1)
P2-I5	2.442(2)	P1-P2-I4	95.6(1)
		P1-P2-I5	95.1(1)
Ga-I5	2.521(1)		
Ga-I6	2.577(1)	I6-Ga-I7	112.18(4)
Ga-I7	2.533(1)	I6-Ga-I8	110.60(4)
Ga-I8	2.555(1)	I6-Ga-I9	109.75(4)
		I7-Ga-I8	109.30(4)
I1...I7	3.4420(9)	I7-Ga-I9	105.15(4)
I2...I9	3.4002(8)	I8-Ga-I9	109.71(4)
I4...I6	3.7264(8)		
I5...I7	3.6598(8)	I1-P1-P2-I4	52.3(1)
I5...I9	3.9168(8)	I2-P1-P2-I4	69.9(1)

Die GaI_4^- -Einheit hat eine leicht verzerrte tetraedrische Struktur. Die Ga-I-Bindungslängen liegen, ähnlich wie in $\text{TeI}_3^+\text{GaI}_4^-$,³³ im Bereich zwischen 2.521(1) und 2.577(1) Å, die I-Ga-I-Bindungswinkel zwischen 105.15(4) und 112.18(4)°.

Die Kristallstruktur von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$ zeigt, ähnlich wie in $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{AlI}_4^-$,²⁷ schwache intermolekulare I ... I Abstände von 3.4002(8) – 3.9168(8) Å zwischen den P_2I_5^+ - und GaI_4^- -Ionen (Abb. 18), welche deutlich kürzer als die Summe der *van-der-Waals*-Radien (ca. 4.30 Å) sind, und auf schwache intermolekulare Kation ... Anion-Wechselwirkungen hinweisen. Diese Wechselwirkungen stabilisieren das P_2I_5^+ -Kation im Festkörper.

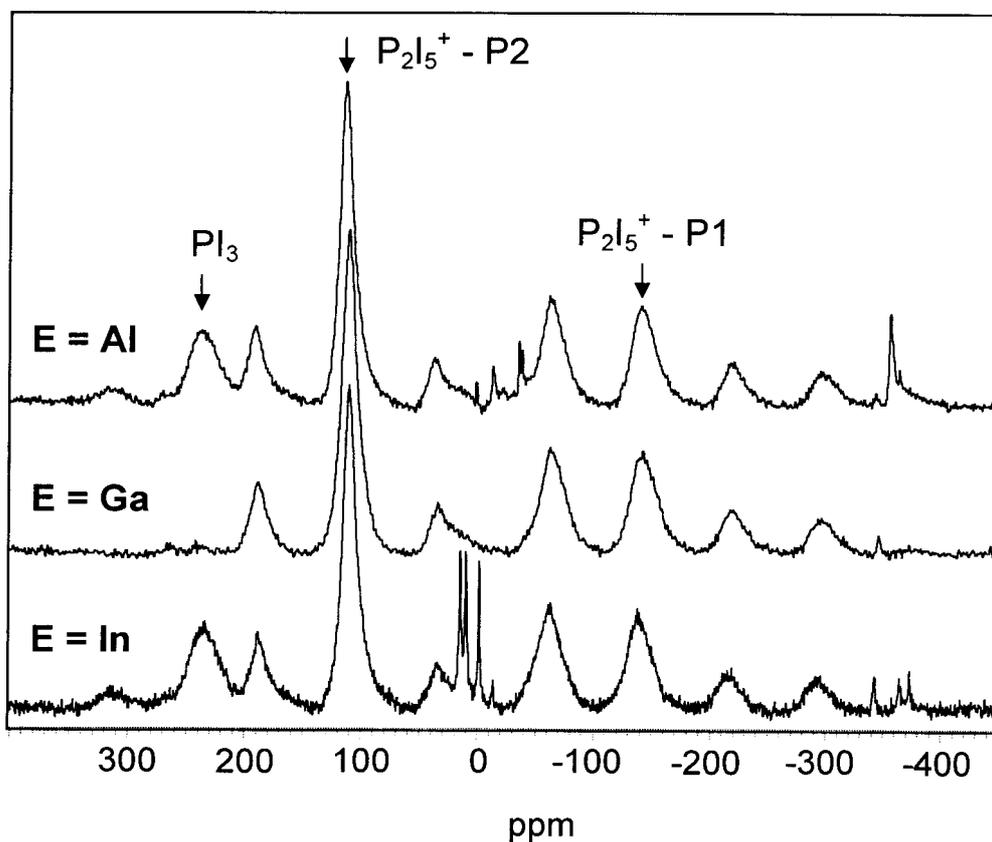
Abb. 18 Darstellung der Elementarzelle von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$.



3.2.4 Ergebnisse und Diskussion der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren

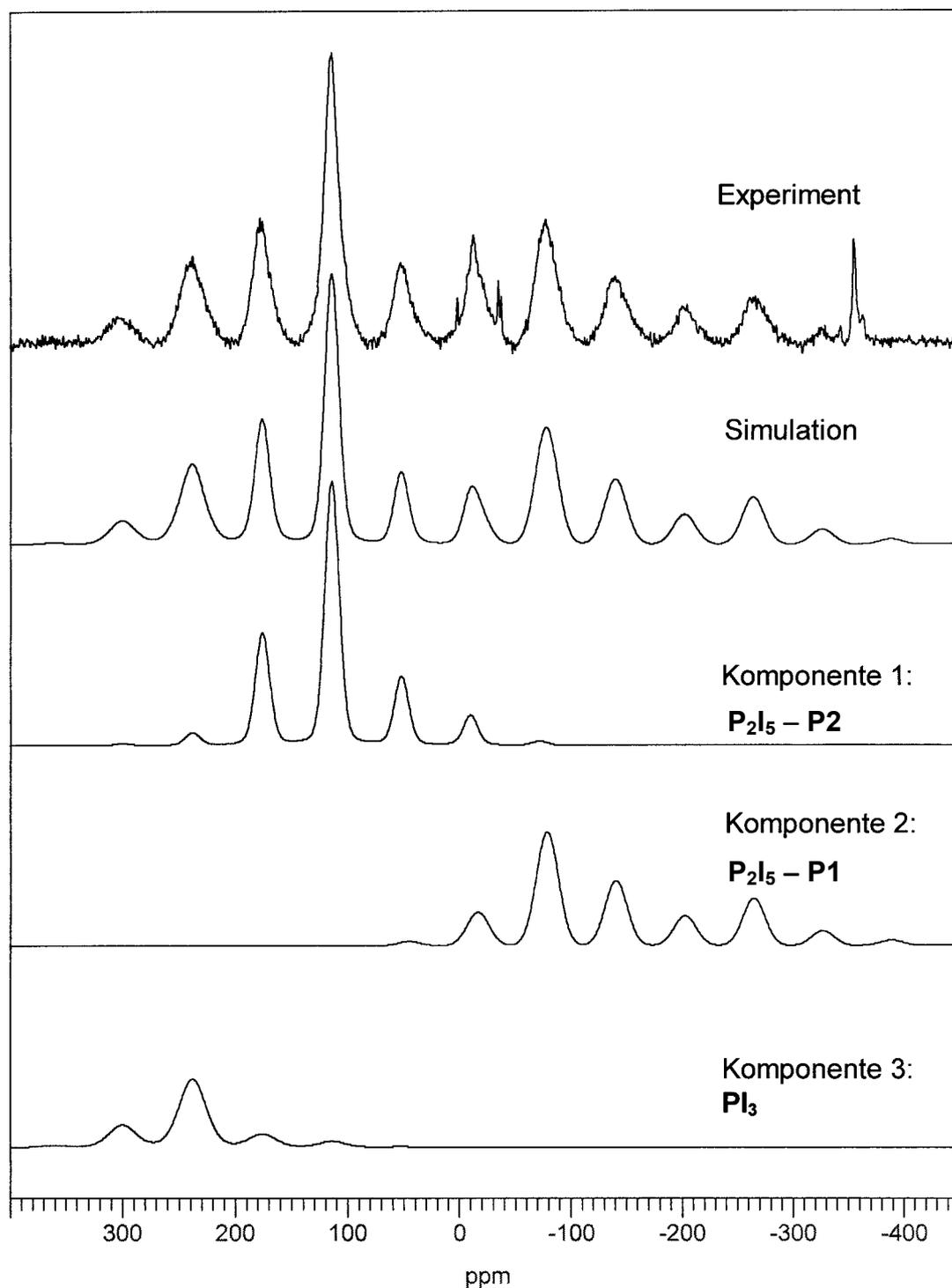
Abb. 19 zeigt die ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der drei Verbindungen $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{EI}_4^-$ mit $\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$. In Tabelle 15 sind die durch Spektrensimulation erhaltenen isotropen chemischen Verschiebungen (δ), Anisotropien der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta_{\text{CSA}}$), asymmetrischen Parameter (η_{CSA}) und relativen Signalintensitäten zusammengefaßt. Als Beispiel ist die detaillierte Simulation für $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{AlI}_4^-$ in Abb. 20 dargestellt.

Abb. 19 ^{31}P -MAS-NMR-Spektren ($\omega_{\text{rot}} = 12.5 \text{ kHz}$) von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{EI}_4^-$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$).^a



^a Die Zentrallinien sind durch Pfeile gekennzeichnet, alle anderen breiten Banden sind Rotationsseitenbanden. Die scharfen Signale stammen von Verunreinigungen.

Abb. 20 Experimentelles und simuliertes ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{AlI}_4^-$ ($\omega_{\text{rot}} = 10 \text{ kHz}$).^a



^a Die Zentrallinien der Rotationseitenbandmuster sind im experimentellen Spektrum (Abb. 19) durch Pfeile gekennzeichnet. Das simulierte Spektrum ist in drei Komponenten geteilt.

Tabelle 15 ^{31}P -NMR-isotrope chemische Verschiebungen (δ), Anisotropien der chemische Verschiebungen ($\Delta\delta_{\text{CSA}}$), Asymmetrieparameter (η_{CSA}) und relative Signalintensitäten (I) der Verbindungen $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{E}\text{I}_4^-$ und PI_3

$\text{P}_2\text{I}_5^+\text{E}\text{I}_4^-$	δ [ppm] (± 0.5 ppm)	$\Delta\delta_{\text{CSA}}$ [ppm] ^a (± 5 ppm)	η_{CSA} ^b (± 0.2)	I [%] ($\pm 3\%$)
E = Al				
P1 (I₃P-)	-142	-216	0	48
P2 (I₂P-)	114	-124	0.4	52
E = Ga				
P1 (I₃P-)	-142	-217	0	49
P2 (I₂P-)	112	-117	0.4	51
E = In				
P1 (I₃P-)	-139	-225	0	48
P2 (I₂P-)	112	-116	0.4	52
PI₃	237	-111	0.3	–

$$^a \Delta\delta_{\text{CSA}} = \delta_{33} - \delta_{\text{iso}}; \quad ^b \eta_{\text{CSA}} = |\delta_{22} - \delta_{11}| / |\delta_{33} - \delta_{\text{iso}}|.$$

Neben Verunreinigungen von PI_3 (Komponente 3, $\delta^{31}\text{P} = +160$ bis $+185$ ppm in Lösung,⁹ $\delta^{31}\text{P} = +237$ ppm im Festkörper⁷), konnten zwei sich teilweise überlappende Seitenbandmuster identifiziert werden (Komponenten 1 und 2), welche den zwei Phosphoratomen im P_2I_5^+ -Kation entsprechen. Die unterschiedliche Intensitätsverteilung der Rotationsseitenbanden weist auf unterschiedliche Anisotropien der chemischen Verschiebungen der zwei Resonanzen hin. Die Totalintensität liegt aber im erwarteten Verhältnis von 1 : 1 (Tabelle 15). Das Spektrum der Verunreinigung durch PI_3 konnte eindeutig durch die Messung des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums einer reinen Probe von festem PI_3 (Tabelle 15) identifiziert werden. Die schmalen intensitätsschwachen Linien im Bereich von 0 bis 40 ppm und -340 bis -360 ppm sind geringen Mengen anderer Verunreinigung zuzuschreiben. Es finden sich kein Hinweise auf eine skalare $^1\text{J}_{\text{P-P}}$ -Kopplung der zwei ungleichen Phosphoratome des P_2I_5^+ -Kations. Offensichtlich können diese Aufspaltungen wegen der großen Linienbreite nicht aufgelöst werden (die Halbwertsbreite beträgt etwa 3500 – 4000 Hz für P1 und 2000 – 2500 Hz für P2).

Die Spektren der korrespondierenden Verbindungen $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{Ga}\text{I}_4^-$ und $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{In}\text{I}_4^-$ sind sehr ähnlich zu dem von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{Al}\text{I}_4^-$ (Abb. 19) und wurden ebenfalls simuliert. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{Ga}\text{I}_4^-$ wurden keine Verunreinigungen gefunden. Die zwei Zentrallinien

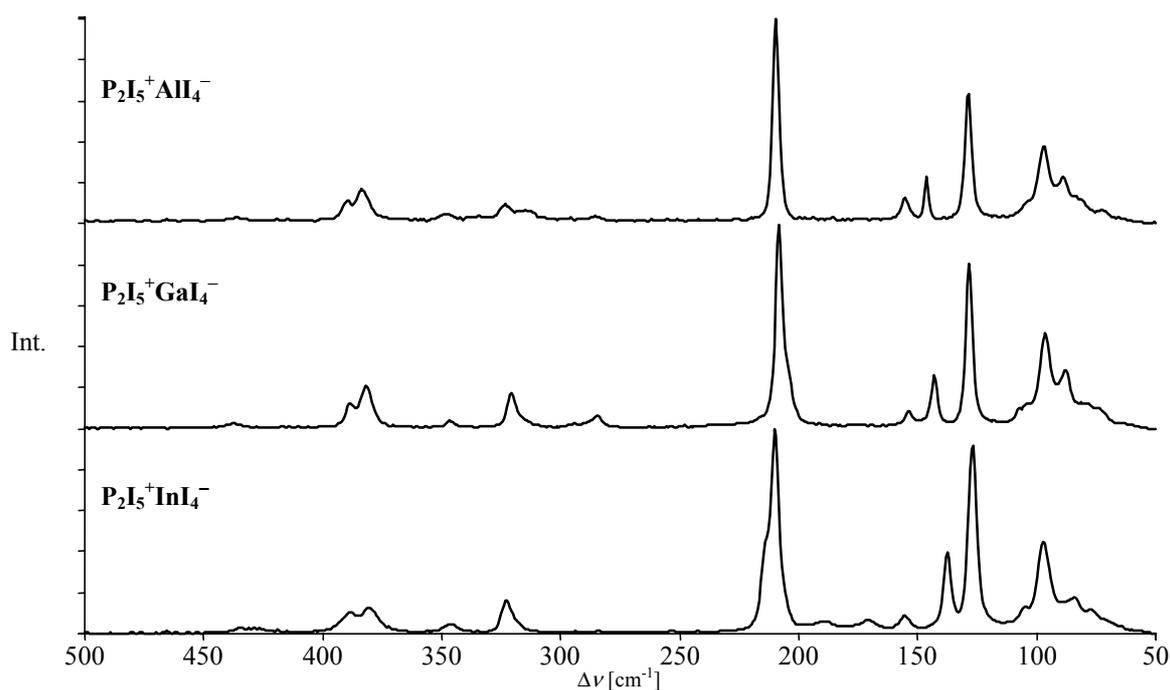
des $P_2I_5^+$ -Kations in allen drei Verbindungen wurden durch Variation der Rotationsfrequenz lokalisiert und liegen bei *ca.* -140 ppm (P1) bzw. $+112$ ppm (P2) (Tabelle 15). Die Resonanz bei $\delta = +112$ ppm (P2) mit einem nicht-axialen Anisotropietensor ($\eta_{CSA} = 0.4$) kann dem trikoordinierten Phosphoratom, *d.h.* dem I_2P -Fragment des $P_2I_5^+$ -Kations, zugeordnet werden. Diese Verschiebung liegt nahe der ^{31}P -Resonanz von P_2I_4 ($\delta^{31}P = +106$ ppm in Lösung³⁴ und $\delta^{31}P = +127$ ppm im Festkörper^{31a}). Die ^{31}P -chemische Verschiebung bei *ca.* -140 ppm (P1) wurde dem tetra-koordinierten Phosphoratom im I_3P -Fragment des $P_2I_5^+$ -Kations zugeordnet. Diese Resonanz zeigt in Übereinstimmung mit einer C_{3v} -Symmetrie des I_3P -Fragments²⁷ einen axialsymmetrischen Anisotropietensor ($\eta_{CSA} = 0$). Die starke ^{31}P -Hochfeld-Verschiebung von *ca.* -267 ppm bezüglich der Resonanz von P_2I_4 kann möglicherweise als Folge von Spinbahn-Wechselwirkungen interpretiert werden, die auf die Gegenwart der drei Iodsubstituenten am vierfach-koordinierten Phosphoratom im I_3P -Fragment zurückzuführen ist. Dichtefunktionale Berechnungen zeigten, daß die extrem große Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen, welche in den verwandten Verbindungen $PI_4^+AlI_4^-$ ($\delta = -304$ ppm), $PI_4^+GaI_4^-$ ($\delta = -295$ ppm), $PI_4^+AsF_6^-$ ($\delta = -519$ ppm) und $PI_4^+SbF_6^-$ ($\delta = -517$ ppm) beobachtet wurden, auf die Spinbahn-Beiträge der vier schweren Iodsubstituenten zurückzuführen ist, welche durch einen sehr effektiven Fermikontakt-Mechanismus auf den Phosphorkern übertragen werden (*vgl.* 3.1.5). Ebenso wird in *t*-Bu PI_4 ($\delta = -49.2$ ppm) die ^{31}P -NMR-Resonanz im Festkörper vom Edukt *t*-Bu PI_2 ($\delta = +165$ ppm) um -215 ppm zum höheren Feld verschoben.³⁰

Aus der Ähnlichkeit der isotropen chemischen Verschiebungen und der Anisotropien im $P_2I_5^+$ -Kation aller drei $P_2I_5^+EI_4^-$ -Verbindungen, kann geschlossen werden, daß die Struktur von $P_2I_5^+InI_4^-$ den bekannten Strukturen von $P_2I_5^+AlI_4^-$ ²⁷ und $P_2I_5^+GaI_4^-$, in welchen schwache I ... I-Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen zu finden sind, sehr ähnlich ist.

3.2.5 Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren

In Tabelle 16 sind die berechneten (B3LYP) und experimentell beobachteten Wellenzahlen der synthetisierten Verbindungen $P_2I_5^+EI_4^-$ ($E = Al, Ga, In$) zusammengefasst. Abb. 21 zeigt die Ramanspektren dieser Verbindungen.

Abb. 21 Ramanspektren von $P_2I_5^+EI_4^-$ ($E = Al, Ga, In$).



Die Raman- und IR-Spektren aller drei Verbindungen sind sehr ähnlich. Die gemessenen Schwingungsspektren stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen (B3LYP) für das isolierte $P_2I_5^+$ -Kation. Die intensivste Ramanbande bei *ca.* 210 cm^{-1} kann als Mischung einer P1-P2- und einer P1-I1-Streckschwingung (ω_6 , Abb. 22) beschrieben werden. Die P1-I1-Valenzschwingung (ω_1) bei *ca.* 390 cm^{-1} und die antisymmetrische P1-I2,3-Valenzschwingung (ω_2) bei *ca.* 382 cm^{-1} können in allen IR- und Ramanspektren beobachtet werden. Ähnliche Schwingungsfrequenzen sind für die antisymmetrischen P-I-Streckschwingungen, ν_3 (T_2), in $PI_4^+AlI_4^-$ und $PI_4^+GaI_4^-$ bei *ca.* 380 cm^{-1} bekannt.⁷ Die Signale bei *ca.* 346 cm^{-1} sind eine Mischung aus der P1-P2-Valenzschwingung (ω_3) und der antisymmetrischen P2-I4,5-Streckschwingung (ω_4) des $P_2I_5^+$ -Kations. Die berechnete symmetrische P-I-Streckschwingung der P2-I4,5-Einheit (ω_5 , B3LYP: 325 cm^{-1} , Abb. 22), werden in den experimentellen Schwingungsspektren bei *ca.*

323 cm^{-1} (Raman) bzw. *ca.* 314 cm^{-1} (IR) beobachtet. Eine ähnliche Lage für P-I-Streckschwingungen finden sich in den Schwingungsspektren von P_2I_4 ³⁵ (IR: 330 cm^{-1}) und PI_3 ¹² (IR: 310 cm^{-1} , Raman: 325 cm^{-1}). ω_7 , ω_8 und ω_9 stellen P-I-Deformationsschwingungen (Abb. 22) dar, wobei ω_7 (*ca.* 128 cm^{-1}) als sehr intensive Bande in allen Ramanspektren auftritt.

Tabelle 16 Berechnete (B3LYP^a) und experimentell beobachtete Schwingungsdaten [cm^{-1}] für $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{EI}_4^-$ (E = Al, Ga, In)

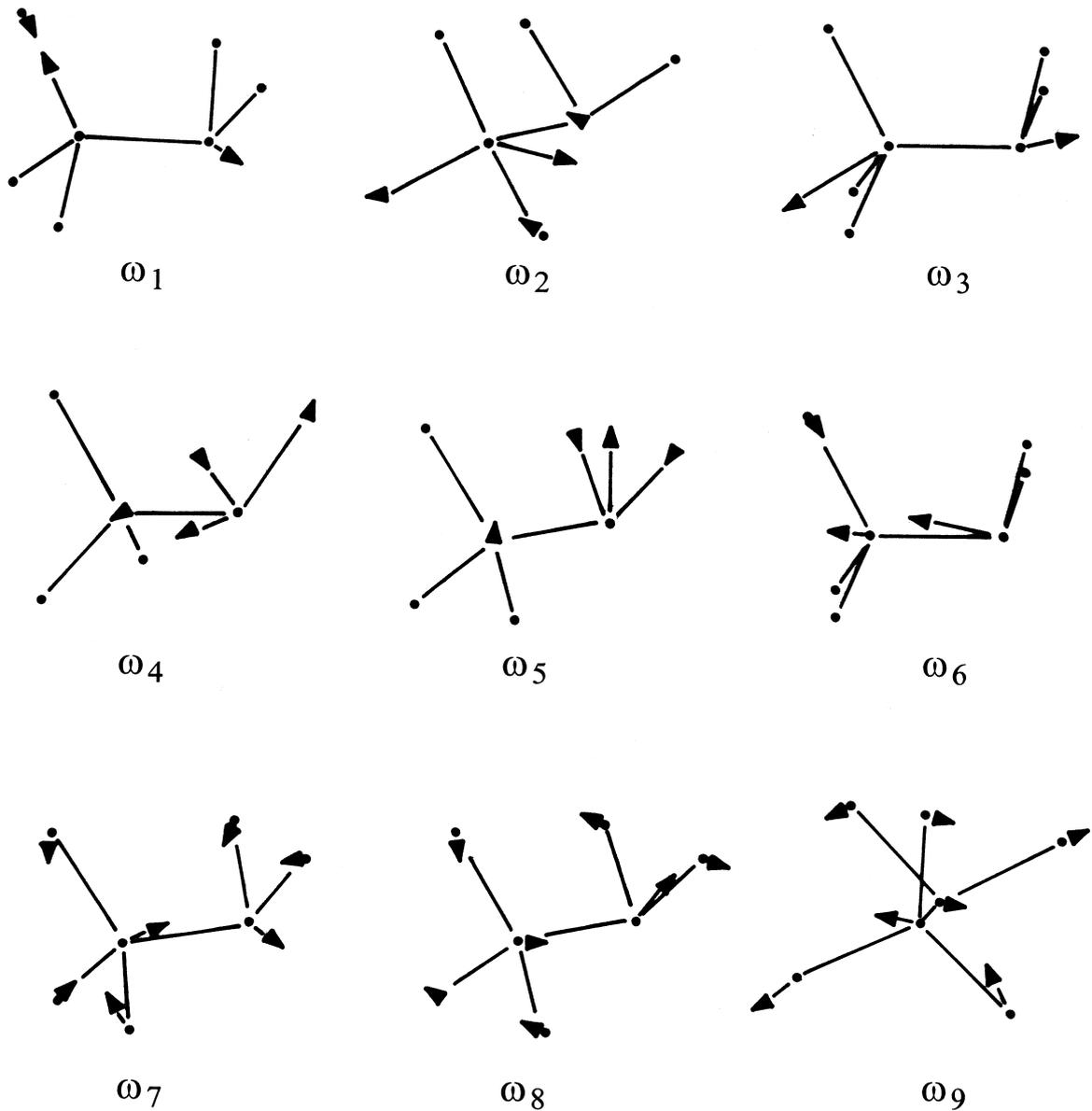
$\text{P}_2\text{I}_5^+\text{AlI}_4^-$		$\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$		$\text{P}_2\text{I}_5^+\text{InI}_4^-$		Berechnung ^b	Zuordnung ^c
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	B3LYP	
390 (10)	393m	389 (10)	392m	389 (10)	389m	394 (A', 50.0)	ω_1
384 (20)	382m	382 (20)	380m	381 (10)	380s	382 (A'', 37.9)	ω_2
348 (5)	346sh	347 (5)	343m	346 (5)	347m	354 (A', 9.4)	ω_3
348 (5)	346sh	347 (5)	343m	346 (5)	347m	350 (A'', 61.6)	ω_4
324 (10)	317br	321 (20)	314br	323 (20)	314br	325 (A', 24.9)	ω_5
			231s				ν_3 (EI_4^-)
			224s				ν_3 (EI_4^-)
210 (100)	209m	209 (100)	209vs	210 (100)	211vs	209 (A', 25.1)	ω_6
147 (20)		143 (30)		138 (40)			ν_1 (EI_4^-)
129 (60)		129 (80)		127 (90)		128 (A', 0.0)	ω_7
97 (40)		97 (50)		98 (50)		97 (A'', 0.6)	ω_8
89 (20)		88 (20)		85 (20)		94 (A'', 0.0)	ω_9
						80 (A', 0.1)	ω_{10}
						65 (A'', 0.0)	ω_{11}
						58 (A', 0.2)	ω_{12}
						42 (A'', 0.1)	ω_{13}
						39 (A', 0.1)	ω_{14}
						16 (A'', 0.0)	ω_{15}

^a B3LYP / 6-31G(d), Details *s.* Abschnitt 6; ^b in Klammern: Symmetrie, IR-Intensität [km mol^{-1}]; ^c *s.* Abb. 22.

Die Anwesenheit des Anions EI_4^- (E = Al, Ga, In) wird durch die symmetrische Valenzschwingung, ν_1 (A_1), welche in den Ramanspektren bei 147 cm^{-1} (E = Al), 143 cm^{-1} (E = Ga) und 138 cm^{-1} (E = In) zu beobachten ist, bestätigt und steht in Übereinstimmung mit für EI_4^- bekannten Literaturwerten [ν_1 (AlI_4^-): 146 cm^{-1} ,²³ ν_1 (GaI_4^-): 145 cm^{-1} ,²⁴ ν_1 (InI_4^-): 138 cm^{-1} ¹⁵]. Das IR-Spektrum von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$ zeigt zwei starke Absorptionen bei 231 und

224 cm^{-1} , welche der antisymmetrischen Valenzschwingung, ν_3 (T_2), von GaI_4^- (ν_3 (GaI_4^-): 222 cm^{-1} ¹⁵) zugeordnet werden kann.

Abb. 22 Schematische Darstellung der berechneten Normalschwingungen von P_2I_5^+ .



3.2.6 Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, daß die 1, 1, 1, 2, 2-Pentaiodo-diphosphanium-Kationverbindungen $P_2I_5^+AlI_4^-$, $P_2I_5^+GaI_4^-$, $P_2I_5^+InI_4^-$ auf zwei verschiedenen Synthesewegen dargestellt werden können. Die ^{31}P -Festkörper-MAS-NMR-Spektren zeigen zwei unterschiedliche Resonanzen, welche dem PI_2^- - bzw. dem PI_3^+ -Fragment zugeordnet werden kann. Die für $P_2I_5^+$ durch Dichtefunktionalmethoden berechneten Schwingungsdaten stimmen exzellent mit den experimentellen Wellenzahlen der Raman- und IR-Spektren überein. Die Ergebnisse der ^{31}P -MAS-NMR- und Schwingungsspektren wie auch die Röntgenstrukturanalyse von $P_2I_5^+GaI_4^-$ weisen darauf hin, daß diese Verbindungen als ionische Spezies existieren, in welchen das $P_2I_5^+$ -Kation nur schwache I ... I-Wechselwirkungen zu den Anionen besitzt.

3.3 Dimethylphosphoniumtetrachloroaluminat

3.3.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

Die mit NH_3 ($\text{pK}_B = 4.75$) verglichen schwächere basische Eigenschaft von PH_3 ($\text{pK}_B = ca. 27$) erkennt man daran, daß der Gleichgewichtszustand der Salzbildung mit Halogenwasserstoffen, der bei Ammoniak ganz auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung liegt, beim Monophosphan weitgehend nach links verschoben ist (Gleichung 7).



Die Beständigkeit der Phosphonium-Salze PH_4^+X^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nimmt vom Chlorid (Sublimationspunkt: -28°C) zum Iodid (Sublimationspunkt: 80°C) hin zu. Beim Sublimieren erfolgt völlige Dissoziation in PH_3 und HX .³⁶ $\text{PH}_4^+\text{N}_3^-$, welches sich bereits ab -60°C in PH_3 und HN_3 zersetzt, konnte von *Klapötke et al.* nur als intermediäres Produkt bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden.³⁷

Durch die Einführung von Methylgruppen wird die Basizität der Phosphane durch den steigenden positiven induktiven Effekt stark erhöht. Der pK_B -Wert nimmt in der Reihenfolge H_2PMe ($\text{pK}_B = 14$) $>$ HPMe_2 ($\text{pK}_B = 10.1$) $>$ Me_3P ($\text{pK}_B = 5.3$) ab, so daß die Phosphonium-Kationen H_3PMe^+ , H_2PMe_2^+ und HPMe_3^+ auch in Lösung stabil sind.³⁶

Hofmann berichtete bereits 1871 über die Darstellung von Dimethylphosphoniumchlorid, $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{Cl}^-$.³⁸ Dimethylphosphoniumchlorid konnte ebenfalls von *Seel et al.* bei der Umsetzung von Dimethylphosphan mit Chlormethylphosphan bzw. mit dem Phosphonium-Salz $\text{Me}_2\text{P}(\text{H})\text{SMe}^+\text{Cl}^-$ als Nebenprodukt nachgewiesen werden.^{39,40}

Während in der Literatur neben dem Phosphonium- (Neutronenbeugung: PH_4^+Br^- , PH_4^+I^- ⁴¹) und dem Tetramethylphosphonium-Kation ($\text{PMe}_4^+\text{Br}_3^-$, $\text{PMe}_4^+\text{I}_3^-$ ⁴²) die Methyl- und Trimethylphosphonium-Kationen in den Verbindungen $\text{H}_3\text{PMe}^+\text{Cl}^-$ ⁴³ und $\text{HPMe}_3^+\text{GeCl}_3^-$ ⁴⁴ strukturell bekannt sind, liegen bisher noch keine Röntgenstrukturdaten für das Dimethylphosphonium-Kation vor.

Im folgenden wird über die Synthese, Einkristall-Strukturbestimmung und schwingungsspektroskopische Untersuchung von Dimethylphosphonium-tetrachloroaluminat $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$ berichtet.⁴⁵

3.3.2 Darstellung von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$

Die Umsetzungen von äquimolaren Mengen Dimethylphosphan mit Aluminiumtrichlorid und HCl in Methylenchlorid führte zum Dimethylphosphonium-tetrachloroaluminat $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$ (Gleichung 8, Reaktion 15, s. 5.4.13).



Die ^{31}P -Resonanz von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$ liegt mit $\delta = -34.4$ ppm im typischen Bereich für tetra-koordinierte Phosphoratome. Die direkt an den Phosphor gebundenen H-Atome erscheinen im ^1H -NMR als breites Signal bei $\delta = 4.46$ ppm.

3.3.3 Struktur des Dimethylphosphonium-Kations

3.3.3.1 Berechnete Struktur des H_2PMe_2^+ -Kations

In Tabelle 17 sind die für H_2PMe_2^+ auf B3LYP- und MP2-Niveau theoretisch berechneten Bindungslängen und -winkel im Vergleich mit den Mittelwerten der in $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$ gefundenen Strukturparameter (s. 3.3.3.2) aufgeführt.

Die für das Dimethylphosphonium-Kation berechneten P-C-Bindungslängen [MP2 / 6-31G(d,p): 1.801 Å] und C-P-C-Bindungswinkel [MP2 / 6-31G(d,p): 113.2°] stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die berechneten P-H- und C-H-Abstände zeigen jedoch größere Abweichung von den experimentellen Daten. Die berechneten NBO-Partiellladungen (Tabelle 18) zeigen, daß die positive Ladung überwiegend (*ca.* 87 %) am Phosphoratom lokalisiert ist.

Tabelle 17 Berechnete Gesamtenergien (E_{tot}), Nullpunktsschwingungsenergien (ZPE), Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$] für das Dimethylphosphonium-Kation Me_2PH_2^+

	Berechnung B3LYP / 6-31G(d,p)	Berechnung MP2/ 6-31G(d,p)	$\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$ Röntgenstrukturanalyse ^a
Punktgruppe	C_s	C_s	
E_{tot} [a.u.]	-422.141379	-420.900037	
<i>NIMAG</i>	0	0	
ZPE [kcal mol ⁻¹]	59.68	61.65	
P-C	1.813	1.801	1.768(6)
P-H	1.402	1.388	1.300
C-H	1.093	1.088	0.980
C-P-C	114.1	113.2	113.0(3)
C-P-H	109.3	109.4	109.0
H-P-H	105.1	105.6	107.8

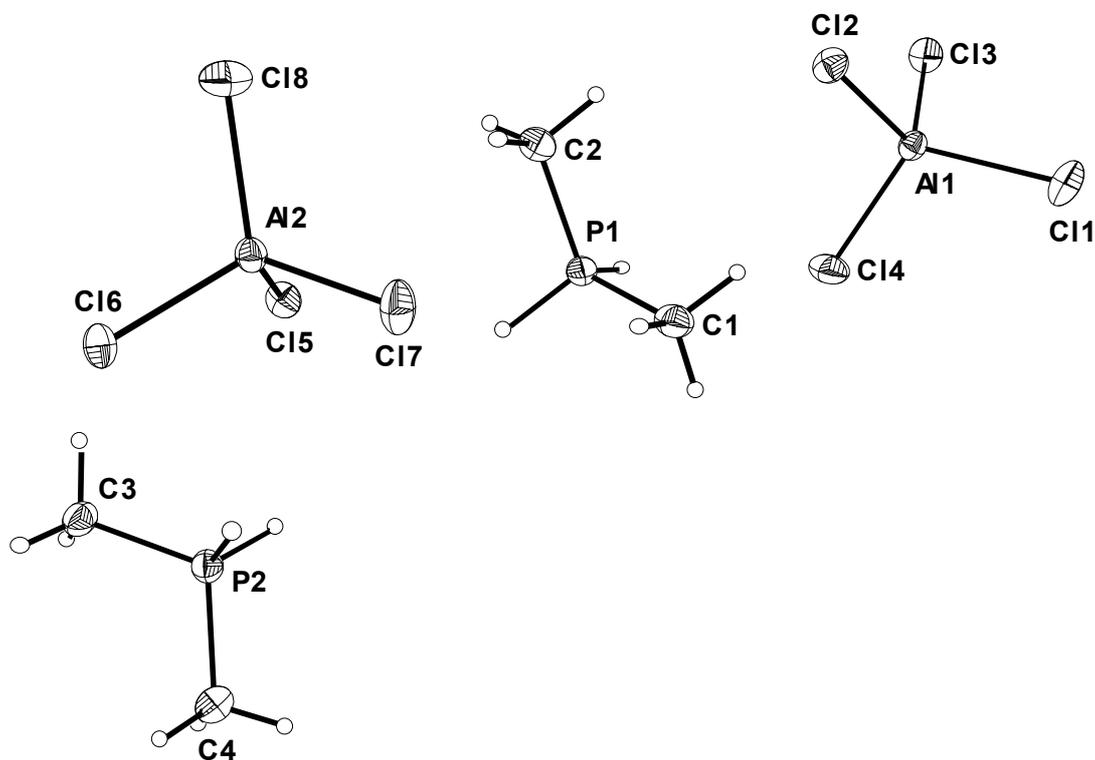
^a Mittelwerte.

Tabelle 18 NPA-Partialladungen [MP2 / 6-31G(d,p)] für das Dimethylphosphonium-Kation H_2PMe_2^+

	P	H	Me
H_2PMe_2^+	0.87	0.03	0.04

3.3.3.2 Kristallstruktur von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$

Das Salz $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Dimensionen $a = 14.445(1)$, $b = 11.344(1)$, $c = 12.394(1)$ \AA und $\beta = 90.00(1)^\circ$. In Tabelle 19 sind ausgewählte Bindungslängen und –winkel aufgeführt. Abb. 23 zeigt das Salz mit Elementbezeichnungen. In Abb. 24 ist die Lage der Moleküle in der Elementarzelle dargestellt.

Abb. 23 Molekülstruktur von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$.^a

^a Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25 %.

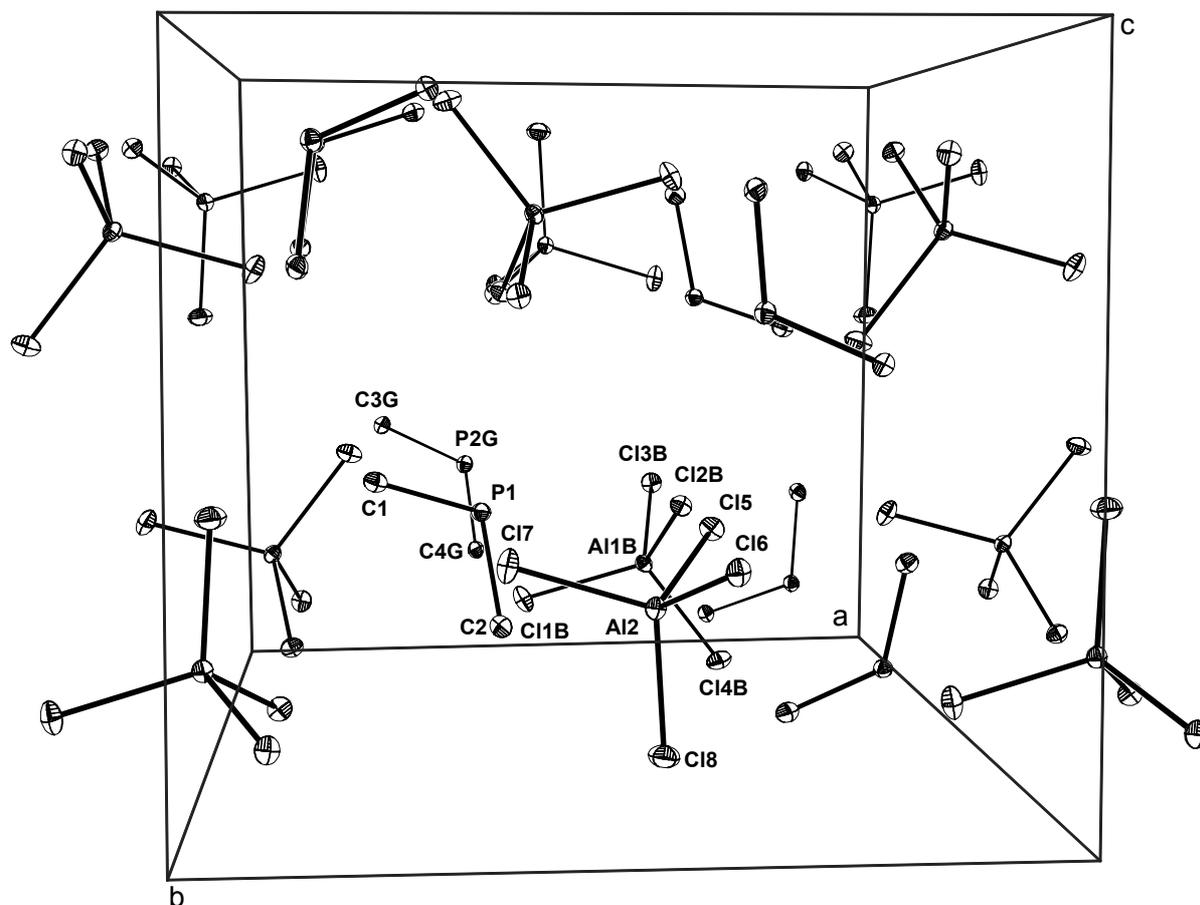
Die Strukturanalyse ergibt das Vorliegen von zwei kristallographisch unabhängigen Ionenpaaren. Die AlCl_4^- -Tetraeder sind mit einer maximalen Winkelabweichung von $2.2(1)^\circ$ signifikant verzerrt. Der Diederwinkel von Cl2-Al1-Al2-Cl5 beträgt nur $13.8(1)^\circ$. Somit sind die beiden strukturell unterschiedlichen AlCl_4^- -Einheiten im Kristall so orientiert, daß die Chloratome Cl3, Cl2, Cl5 und Cl6 fast ekliptisch aufeinander stehen. Die Al-Cl Bindungslängen variieren von $2.107(2)$ bis $2.144(2)$ Å und liegen somit im typischen Bereich von AlCl_4^- -Anionen.¹⁶

Während die P-C-Abstände an P2 mit 1.767(6) und 1.786(6) Å den Abständen in $\text{HPMe}_3^+\text{GeCl}_3^-$ (1.763(3), 1.771(3), 1.772(3) Å⁴⁴) sehr ähnlich sind, sind die P-C-Abstände in P1 mit 1.756(6) und 1.764(6) Å etwas kürzer. Die C-P-C-Winkel sind mit 112.51(3)° an P1 und 113.40(3)° an P2 stark unterschiedlich.

Im Kristall liegen die beiden unterschiedlichen Dimethylphosphonium-Kationen nahezu ekliptisch zueinander (Diederwinkel: C1-P1-P2-C3 = 5.85(3)°, C2-P1-P2-C4 = 2.13(3)°, wobei die Phosphoratome leicht zueinander verkippt stehen.

Tabelle 19 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$

P1-C1	1.756(6)	C1-P1-C2	112.51(3)
P1-C2	1.764(6)	C3-P2-C4	113.40(3)
P2-C3	1.786(6)	C-P1-H	109.10
P2-C4	1.767(6)	C-P2-H	108.89
P-H	1.300	H-C-P	109.47
C-H	0.980	H-C-H	109.47
Al1-C11	2.123(2)	C11-Al1-C12	108.6(1)
Al1-C12	2.144(2)	C11-Al1-C13	108.3(1)
Al1-C13	2.126(3)	C11-Al1-C14	111.67(9)
Al1-C14	2.120(2)	C12-Al1-C13	108.64(9)
Al2-C15	2.137(2)	C12-Al1-C14	109.4(1)
Al2-C16	2.132(2)	C13-Al1-C14	110.3(1)
Al2-C17	2.129(2)	C15-Al2-C16	108.26(8)
Al2-C18	2.107(2)	C15-Al2-C17	108.5(1)
		C15-Al2-C18	110.6(1)
H1A-P2-H1B	107.84	C16-Al2-C17	108.1(1)
H2D-P2-H2E	107.72	C16-Al2-C18	111.0(1)
		C17-Al2-C18	110.24(9)

Abb. 24 Darstellung der Elementarzelle von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$.^a

^a Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 10 %. Wasserstoffatome sind übersichtlichkeitshalber nicht gezeichnet.

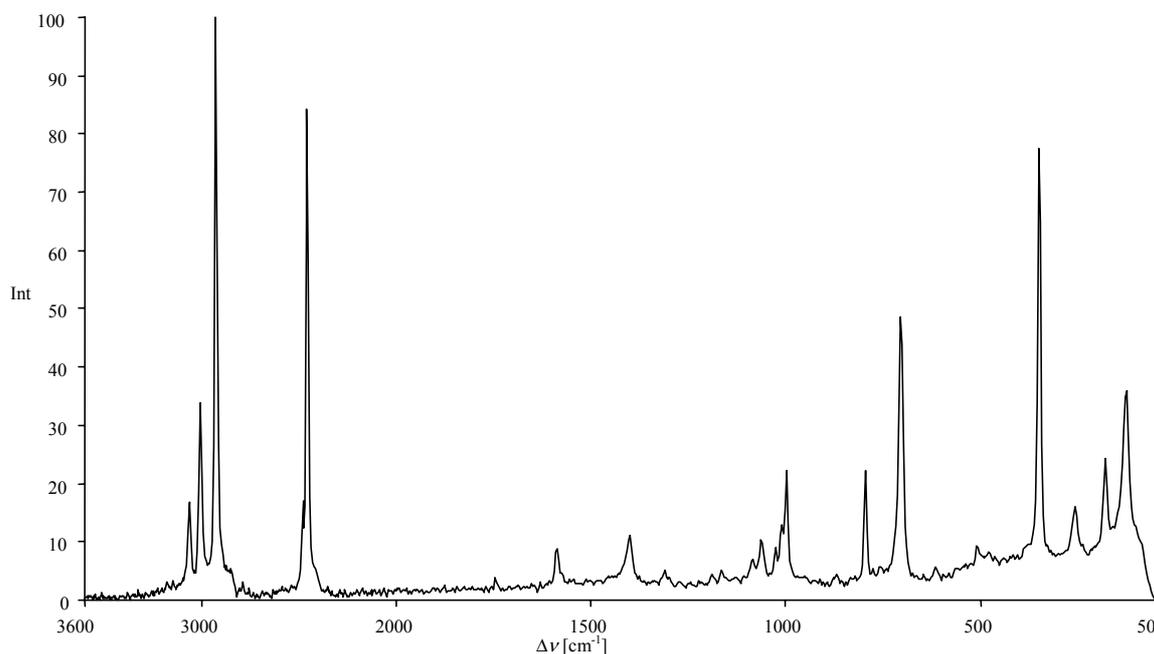
3.3.4 Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren

In Tabelle 20 sind die theoretisch berechneten (B3LYP, MP2) und experimentell beobachteten Raman- und IR-Normalschwingungen von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$ aufgeführt. Abb. 25 zeigt das Ramanspektrum von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$. Die totalsymmetrische Streckschwingung, ν_1 (A_1), der AlCl_4^- -Anionen zeigt sich in einer sehr intensiven Ramanbande bei 350 cm^{-1} , die antisymmetrische Valenzschwingung, ν_3 (T_2), durch eine breite Bande im IR-Spektrum bei 486 cm^{-1} . Die symmetrische und antisymmetrische Deformationsschwingung, ν_2 (E) und ν_4 (T_2), von AlCl_4^- findet man im Ramanspektrum bei 180 und 128 cm^{-1} . Alle beobachteten Schwingungsfrequenzen stimmen sehr gut in Intensität und Lage mit Literaturwerten für AlCl_4^- -Anionen überein.⁴⁶

Tabelle 20 Schwingungsdaten [cm^{-1}] und Zuordnung für $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$

H_2PMe_2^+		$\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$		Zuordnung
B3LYP / 6-31G(d,p) ^a	MP2 / 6-31G(d,p) ^a	Raman	IR	
3167 (13 / 94)	3264 (7 / 45)	3067 (16)		ν_{as} (C-H)
3166 (10 / 79)	3264 (13 / 79)	3009 (33)	3009vs	
3068 (9 / 105)	3148 (15 / 0)			ν_{s} (C-H)
3068 (9 / 120)	3148 (4 / 203)	2930 (100)		
2566 (0 / 78)	2680 (0 / 70)	2482 (16)	2480s	ν_{as} (P-H)
2547 (1 / 157)	2658 (1 / 150)	2460 (84)	2461m	ν_{s} (P-H)
		1589 (8)	1589m	$2 \times \nu_{\text{as}}$ (PC_2)
1467 (34 / 0)	1508 (34 / 0)		1486m	δ_{as} (C-H)
1464 (16 / 21)	1504 (16 / 21)		1474m	
1453 (7 / 0)	1494 (7 / 0)		1440s	
1451 (0 / 24)	1491 (0 / 25)	1401 (11)	1401s	
1375 (9 / 1)	1421 (11 / 1)		1311vs	δ_{s} (C-H)
1361 (16 / 2)	1407 (19 / 1)		1300vs	
1114 (13 / 17)	1159 (19 / 17)		1125s, br	δ_{s} (PH_2)
1045 (0 / 14)	1077 (0 / 14)	1086 (7)	1088s, br	δ_{s} (PH_2), δ_{s} (CH_3) (twist)
1040 (92 / 6)	1075 (99 / 5)	1064 (10)	1065s, br	δ_{s} (PH_2), δ_{s} (CH_3) (rock.)
1007 (36 / 1)	1041 (36 / 1)	1011 (12)		δ_{s} (PH_2), δ_{s} (CH_3) (twist)
1000 (32 / 2)	1030 (30 / 2)	1000 (22)	997s	δ_{s} (CH_3) (bend.)
			965s, br / 952s, br	$2 \times \nu_3$ (AlCl_4^-)
772 (6 / 3)	816 (5 / 6)	797 (22)	798vs	ν_{as} (PC_2)
770 (0 / 7)	792 (2 / 3)		737s	δ_{s} (PH_2), δ_{s} (CH_3) (rock.)
711 (0 / 5)	730 (0 / 5)	706 (48)	705m	δ_{s} (PH_2), δ_{s} (CH_3) (twist)
677 (1 / 18)	719 (2 / 17)		689s	ν_{s} (PC_2)
528 (0 / 1)	545 (1 / 1)	510 (9)		δ_{s} (PH_2) (rock.)
			486vs, br	ν_3 (AlCl_4^-)
		350 (77)	351w	ν_1 (AlCl_4^-)
233 (1 / 3)	241 (1 / 2)	259 (16)	265vw	δ_{s} (PC_2)
		180 (24)		ν_4 (AlCl_4^-)
		128 (35)		ν_2 (AlCl_4^-)
193 (0 / 0)	206 (0 / 0)			δ (wag.)
169 (0 / 0)	180 (0 / 0)			δ (twist)

^a in Klammern: IR-Intensität [km mol^{-1}], Ramanaktivität [$\text{\AA}^4 \text{AMU}^{-1}$].

Abb. 25 Ramanspektrum von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$.

Die antisymmetrischen und symmetrischen P-H-Valenzschwingen können sowohl im Raman-, als auch im IR-Spektrum bei *ca.* 2481 und 2460 cm^{-1} beobachtet werden. Die Frequenzen der antisymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen der PC_2 -Einheit liegen bei 797 und 689 cm^{-1} , die für die symmetrische Deformation bei *ca.* 263 cm^{-1} .

3.3.5 Zusammenfassung

$\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$ wurde synthetisiert und durch Raman-, IR- und multinukleare NMR-Spektroskopie charakterisiert. Durch Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$ konnte die Reihe der Methylphosphonium-Kationen $\text{H}_n\text{PMe}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 3$) strukturell vervollständigt werden. Im Gegensatz zu den Tetrahalogenophosphonium-Salzen konnte das Dimethylphosphonium-Kation in Lösung durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Dies zeigt, daß das Phosphonium-Kation in $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$ auch in Lösung stabil ist. Die berechneten Schwingungsfrequenzen konnten den experimentell beobachteten Raman- und IR-Frequenzen des Dimethylphosphonium-Kation eindeutig zugeordnet werden.

3.4 Alkylsubstituierte Diphosphanium-Kationen

3.4.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

Das 1, 1, 1, 2, 2-Pentaiodo-diphosphanium-Kation, $P_2I_5^+$, kann durch Anionen wie EI_4^- ($E = Al, Ga, In$) im Festkörper stabilisiert werden (s. 3.2). Da die Donoreigenschaft von PBr_3 noch schwächer ist als die von PI_3 , stellte sich die Frage, ob durch die Reaktion von PBr_3 und EBr_3 ($E = Al, Ga, In$) ein analoges $P_2Br_5^+$ -Kation darstellbar ist. Da die Lewis-Basizität von Alkylphosphanen wesentlich größer ist als von Phosphortrihalogeniden, erschien es überdies interessant, ob die Reaktion von Alkyl- bzw. Arylphosphanen mit PBr_3 zur Bildung eines zu $P_2Br_5^+$ analogen Diphosphanium-Kation $R_3P-PBr_2^+$ führt und gegebenenfalls eine stabilere Verbindung darstellt als $P_2Br_5^+$.

Die Umsetzung von Alkyl- und Arylphosphanen mit Phosphorhalogeniden PX_3 ($X = Cl, Br, I$) wurde schon mehrfach untersucht.^{47,48,49} Dabei wurde stets über das Entstehen orangefarbener Niederschläge berichtet, welche allerdings bis heute nicht eindeutig bzw. in verschiedenen Arbeiten sehr widersprüchlich charakterisiert wurden.

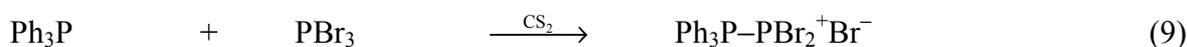
Ramirez berichtete von der Bildung weißer Niederschläge, die sich rasch orange verfärben und sich einer Identifizierung entziehen.⁴⁸ Er vermutete dahinter Verbindungen des Typs $(R_3P)PX^+(Cl^-)_2$. *Sisler* ging dagegen aufgrund von Elementaranalysen davon aus, daß es sich um elementaren Phosphor handelt, der an wenigen Endstellen durch Phosponiumgruppen und Chloridatome besetzt ist.⁴⁹ *Lochschnitt* berichtete über die Existenz von $Bu_3P-PBr_2^+Br^-$, welches bei tiefen Temperaturen durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie in Lösung nachgewiesen werden konnte.⁴⁷

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Adduktbildung von PBr_3 bzw. R_3P mit " PBr_2^+ " zu Diphosphanium-Kationen untersucht. Die molekularen Strukturen der Diphosphanium-Kationen $Me_3P-PBr_2^+$ und $P_2Br_5^+$ wurden auf B3LYP-Niveau berechnet. Die Verbindung $Ph_3P-PBr_2^+Br^-$ wurde synthetisiert und durch ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

3.4.2 Darstellung von $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Br}_2^+\text{Br}^-$

Die Darstellung des 1, 1, 1, 2, 2-Pentabromo-diphosphanium-Kation, P_2Br_5^+ , durch die Reaktion von einem Äquivalent EBr_3 ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) mit jeweils zwei Äquivalenten PBr_3 – analog der Darstellung der P_2I_5^+ -Salze (s. 3.2) – mißlang. Selbst bei Temperaturen von unter -100°C konnten in den Ramanspektren nur die Normalschwingungen der Ausgangsverbindungen beobachtet werden.

1, 1, 1-Triphenyl-2, 2-dibromo-diphosphanium-bromid, $\text{Ph}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+\text{Br}^-$, konnte durch die Reaktion äquimolarer Mengen Ph_3P und PBr_3 , Gleichung 9, Reaktion 16 (s. 5.4.14), in CS_2 dargestellt werden.



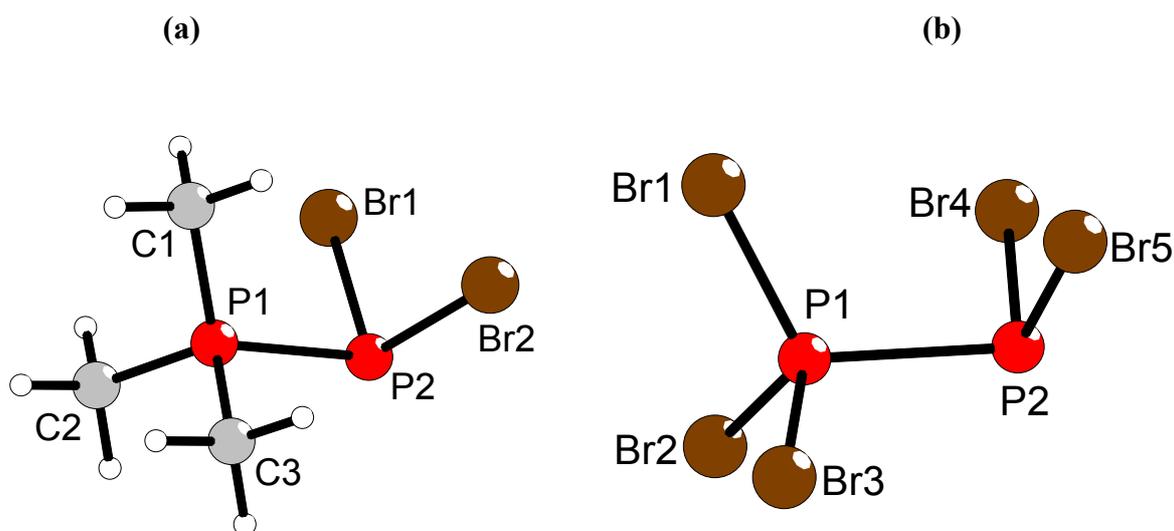
Das gebildete orangefarbene Produkt wurde durch ^{31}P -Festkörper-MAS-NMR- und Ramanspektroskopie charakterisiert.

$\text{Ph}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+\text{Br}^-$ existiert nur im festen Zustand. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Lösungen von $\text{Ph}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+\text{Br}^-$ in CS_2 und CH_2Cl_2 zeigten lediglich Signale, die PBr_3 oder Ph_3PBr^+ zugeordnet werden konnten.

3.4.3 Berechnete Strukturen der $\text{Me}_3\text{P}-\text{Br}_2^+$ - und P_2Br_5^+ -Kationen

Die Molekülstrukturen der Kationen $\text{Me}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+$ und P_2Br_5^+ (Abb. 26) wurden auf B3LYP-Niveau optimiert (Details s. Abschnitt 6). Beide Kationen besitzen auf B3LYP-Niveau stabile Minima (stationärer Punkt, keine imaginären Frequenzen). Aus sterischen Gründen zeigen beide Diphosphanium-Kationen, wie erwartet, eine gestaffelte ("*staggered*") Konformation. Die berechneten Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 21 aufgeführt.

Der für $\text{Me}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+$ berechnete P-P-Abstand ist mit 2.278 \AA deutlich kürzer als für P_2Br_5^+ ($d(\text{P}-\text{P}) = 2.383 \text{ \AA}$). Der positiv induktive Effekt der organischen Reste führt in Alkyl- und Arylphosphanen zu einer wesentlich stärkeren Donorkapazität des Phosphoratoms. Daher erscheint es wahrscheinlich, daß die Adduktbildung von $\text{R}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+$ aus R_3P und einem intermediär gebildeten " PBr_2^+ "-Kation thermodynamisch begünstigt ist und zu einem stabilen Addukt-Komplex führt.

Abb. 26 Berechnete Molekülstrukturen von $\text{Me}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+$ (a) und P_2Br_5^+ (b).**Tabelle 21** Berechnete (B3LYP^a) Gesamtenergien (E_{tot}), Nullpunktsschwingungsenergien (ZPE), Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$] für $\text{Me}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+$ und P_2Br_5^+

	$\text{Me}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+$	P_2Br_5^+
Punktgruppe	C_s	C_s
E_{tot} [a.u.]	-829.043376	-749.419491
<i>NIMAG</i>	0	0
ZPE [kcal mol ⁻¹]	74.24	4.73
P1-P2	2.278	P1-P2 2.383
P1-C1	1.819	P1-Br1 2.178
P1-C2	1.822	P1-Br2 2.185
P2-Br1	2.245	P2-Br4 2.213
C1-P1-C2	109.8	Br1-P1-Br2 107.8
C2-P1-C3	109.2	Br2-P1-Br3 110.8
C1-P1-P2	113.9	Br1-P1-P2 114.2
C2-P1-P2	107.0	Br2-P1-P2 108.1
Br1-P2-Br2	104.9	Br4-P2-Br5 105.0
P1-P2-Br1	97.2	P1-P2-Br4 97.6
C1-P1-P2-Br1	53.0	Br1-P1-P2-Br4 53.2
C2-P1-P2-Br1	68.5	Br2-P1-P2-Br4 68.6

^a B3LYP / 6-31G(d,p) für $\text{Me}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+$, B3LYP / 6-31G(d) für P_2Br_5^+ , Details s. Abschnitt 6.

3.4.4 Ergebnisse und Diskussion des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums von $\text{Ph}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+\text{Br}^-$

In Tabelle 22 sind die Ergebnisse des ^{31}P -Festkörper-NMR-MAS-Spektrums von $\text{Ph}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+\text{Br}^-$ zusammengefasst.

Tabelle 22 ^{31}P -NMR-isotrope chemische Verschiebung (δ) und relative Signalintensität von $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Br}_2^+\text{Br}^-$

$\text{Ph}_3\text{P}-\text{Br}_2^+\text{Br}^-$	P1 (-PPh ₃)	P2 (-PBr ₂)
δ [in ppm]	231.4	41.7
rel. Intensität	1	1

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $\text{Ph}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+\text{Br}^-$ bei einer Rotationsfrequenz von 15 kHz zeigt zwei unterschiedliche Resonanzen bei $\delta = 231.4$ und 41.7 ppm im erwarteten Verhältnis von 1 : 1. Die isotrope Verschiebung bei $\delta = 41.7$ ppm liegt im typischen Bereich für vergleichbare tetra-koordinierte Phosphorverbindungen (vgl. $\delta(\text{Ph}_3\text{PBr}^+) = 49.2$ ppm in Ph_3PBr_2 , $\delta(\text{Ph}_3\text{PI}^+) = 44.2$ ppm in Ph_3PIBr und $\delta(\text{Ph}_3\text{PI}^+) = 44.8$ ppm in Ph_3PI_2)⁵⁰ und kann dem Ph_3P -Fragment (P1) zugeordnet werden. Die ^{31}P -Resonanz bei $\delta = 231.4$ ppm kann dem Br_2P -Fragment (P2) in $\text{Ph}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+\text{Br}^-$ zugeordnet werden. Vergleichbare chemische Verschiebungen tri-koordinierter Phosphorverbindungen liegen im Bereich zwischen $\delta = 220$ ppm (PCl_3) und 227 ppm (PBr_3).⁵¹

Es finden sich keine Hinweise auf eine skalare $^1\text{J}_{\text{P-P}}$ -Kopplung der zwei ungleichen Phosphoratome des $\text{Ph}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+$ -Kations.

3.4.5 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß die Reaktion von einem Äquivalent Ph_3P mit einem Äquivalent PBr_3 zu einer definierten Verbindung führt. Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale, die den beiden Phosphoratomen des Diphosphanium-Kations $\text{Ph}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+$ zugeordnet werden können. Die Tatsache, daß $\text{Ph}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+\text{Br}^-$ nur im festen Zustand stabil ist und in herkömmlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, führt zur Vermutung, daß die Verbindung polymer vorliegt.

Die experimentellen Ergebnisse weisen daraufhin, daß das 1, 1, 1, 2, 2-Pentabromodiphosphanium-Kation, P_2Br_5^+ , im Gegensatz zu $\text{Ph}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+$ thermodynamisch instabil ist. Dies kann auf die schwache Donoreigenschaft von PBr_3 zurückgeführt werden. Die Lewis-Basizität von alkyl- und arylsubstituierten Phosphinen ist dagegen wesentlich stärker. Daher bildet Ph_3P mit PBr_3 einen Addukt-Komplex in Form eines Diphosphanium-Kations ($\text{Ph}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+$).

3.5 Phosphor-Halogen-Bor-Halogen-Komplexe $X_3P \cdot BY_3$ (X, Y = Cl, Br, I)

3.5.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

1893 berichtete *Tarible* über die Darstellung des ersten Phosphor-Halogen-Bor-Halogen-Komplexes $Br_3P \cdot BBr_3$ durch die Reaktion von PBr_3 und BBr_3 in CS_2 .⁵² Später erschienen mehrere Veröffentlichungen über die Synthesen der Phosphor-Halogen-Bor-Halogen-Komplexe $Cl_3P \cdot BBr_3$,^{53,54} $Cl_3P \cdot BI_3$,^{54,55} $Br_3P \cdot BI_3$,⁵⁴ $I_3P \cdot BBr_3$,^{54,56} $I_3P \cdot BI_3$ ^{54,56,57,58} und des Di-Addukts von P_2I_4 mit BBr_3 $P_2I_4 \cdot 2 BBr_3$.⁵⁸ Diese Verbindungen wurden damals allerdings nur durch Elementaranalysen und Schmelzpunkte charakterisiert. Lediglich für die Addukte $I_3P \cdot BBr_3$, $I_3P \cdot BI_3$ und $P_2I_4 \cdot 2 BBr_3$ wurden IR-Schwingungsspektren aufgenommen.^{56,58}

Terao et al. berichteten 1978 über ⁷⁹Br- und ¹²⁷I-Nuklear-Quadrupol-Resonanz-Experimente (NQR) der Lewis-Säure-Base-Komplexe $X_3P \cdot BY_3$ (X = Br, I; Y = Br, I).⁵⁹ 1983 publizierten sie die durch ⁸¹Br-NQR-Experimente ermittelten Br-P-Br- und Br-B-Br-Bindungswinkel von $Br_3P \cdot BBr_3$.⁶⁰ Dennoch sind bis heute in der Literatur, außer für die korrespondierenden Phosphin-Halogenborane $Me_3P \cdot BX_3$ (X = Cl, Br, I),⁶¹ $(SiMe_3)_3P \cdot BX_3$ (X = Cl, Br)⁶² und $Ph_3P \cdot BBr_3$,⁶³ keine Röntgenstrukturbestimmungen dieser Phosphor-Halogen-Bor-Halogen-Donor-Acceptor-Komplexe beschrieben.

Frühere Arbeiten zeigten, daß das Donorverhalten der Phosphortrihalogenide von der Elektronegativität der Halogensubstituenten abhängt.^{64,65} Für die Phosphortrihalogenide steigt die Stabilität der 1 : 1 Donor-Acceptor-Komplexe mit Bortrihalogeniden in der Reihenfolge $PCl_3 < PBr_3 < PI_3$ an.⁵⁴ PF_3 besitzt keine Donoreigenschaften, solange nur σ -Bindungsanteile vorhanden sind.⁶⁶ Die Stabilität der Bortrihalogenid-Addukte mit Phosphortrihalogeniden steigt in der Reihenfolge $BF_3 < BCl_3 < BBr_3 < BI_3$ an.⁶⁷

Die molekularen Addukt-Komplexe von Bortrihalogeniden mit Phosphortrihalogeniden sind typische *Charge-Transfer*-Komplexe. Besonders die Komplexbildung von Bortrihalogeniden wurden in vielen Studien untersucht.⁶⁸

Wesentliche charakteristische Merkmale dieser Addukte sind der Gesamtladungstransfer, q_{ct} , zwischen Donor- und Acceptor-Molekül und die Dissoziationsenthalpie, ΔH^{diss} , der Donor-Acceptor-Bindung.⁶⁹ In manchen Fällen wurde eine lineare Korrelation zwischen dem Ladungstransfer und der Dissoziationsenthalpie gefunden. Jedoch zeigt eine vor kurzem veröffentlichte Studie, daß für manche Systeme keine Korrelation besteht (z.B. $X_3A \cdot DX_3$, A = Al, Ga; X = F, Cl, Br, I; D = P).^{70,71} *Timoshkin et al.* fanden für das System $X_3A \cdot DX_3$, daß die

Dissoziationsenergie in der Reihenfolge $F > Cl > Br > I$ abnimmt. Zusätzlich wird eine *Coulomb*-Wechselwirkung vermutet, welche X_3A-PX_3 destabilisiert. Die Existenz dieser Komplexe in der Gasphase erscheint daher unwahrscheinlich.

Der Einsatz von Bortrihalogeniden als Lewis-Säuren und Alkylphosphinen als Lewis-Basen in der chemischen Synthese ist weit verbreitet und spielt daher eine wichtige Rolle in der modernen Chemie.⁷² Bortrihalogenide sind mit sechs Valenzelektronen Elektronenmangelverbindung, welche eine starke Affinität zu Elektronendichte, insbesondere zu freien Elektronenpaaren von Donormolekülen, besitzt. Ein andere Möglichkeit um den Elektronenmangel zu verringern, erfolgt (wenn kein Donor vorhanden ist) durch eine intramolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung, welche als π -Charakter in BY_3 -Verbindungen beschrieben werden kann. Bei der Diskussion der Stabilität der Donor-Acceptor-Komplexe des Typs $X_3P \cdot BY_3$ ($X, Y = Cl, Br, I$) müssen dabei beide Effekte berücksichtigt werden. Trotz vieler experimentellen und theoretischen Arbeiten, ist der Einfluß der terminalen Halogenatome bei diesen Komplexbildungen nicht vollständig aufgeklärt.

Phosphortrihalogenide, PX_3 ($X = Cl, Br, I$), sind nur schwache Donoren, so daß die intramolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen PX_3 und BY_3 ($Y = Cl, Br, I$) nur schwachbindende Spezies bildet.

Da die Komplexe $X_3P \cdot BY_3$ ($X = Cl, Br, I, Y = Br, I$) früher nur unvollständig untersucht wurden, wurden diese Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit erneut hergestellt und durch Raman- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Im Vergleich mit den Ergebnissen von DFT- und *ab-initio*-Berechnungen, wurden die experimentell erhaltenen Schwingungsspektren systematisch den Normalschwingungen zugeordnet. Die Addukte $Cl_3P \cdot BBr_3$, $Br_3P \cdot BBr_3$, $I_3P \cdot BBr_3$ und $I_3P \cdot BI_3$ wurden durch ^{31}P -Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Strukturen von $Br_3P \cdot BBr_3$ und $I_3P \cdot BBr_3$ wurden durch Röntgenstrukturaufklärung eindeutig bestimmt.^{73,74,75}

Durch quantenchemische Berechnungen wurde (a) der Einfluß der Donormoleküle und der terminalen Halogenatome, sowohl der Donoren, als auch der Acceptoren auf die Donor-Acceptor-Bindungsstärke und (b) der Elektronentransfer, (c) die thermodynamische und die kinetische Stabilität, wie auch (d) die strukturellen Unterschiede aller möglichen Phosphor-Halogen-Bor-Halogen-Komplexe $X_3P \cdot BY_3$ ($X, Y = Cl, Br, I$) untersucht.^{72,73,74}

3.5.2. Darstellung der Addukte $X_3P \cdot BY_3$ ($X = Cl, Br, I$; $Y = Br, I$)

Alle Verbindungen wurden durch die Reaktion von einem Äquivalent Phosphortrihalogenid mit einem Äquivalent Bortrihalogenid dargestellt (Gleichungen 10 und 11, Reaktionen 16 – 22, s. 5.4.15 – 5.4.22).



$I_3P \cdot BBr_3$ und $I_3P \cdot BI_3$ sind in herkömmlichen Lösungsmitteln wie CS_2 , CH_2Cl_2 , CH_3CN , $CFCl_3$ und SO_2 nur schwer löslich. Die ^{31}P - und ^{11}B -NMR-Spektren zeigten, daß die gesättigten Lösungen in CS_2 nur geringe Mengen PI_3 und die korrespondierenden Bortrihalogenide BY_3 ($Y = Br, I$) enthalten.

Im Gegensatz zu $I_3P \cdot BBr_3$ und $I_3P \cdot BI_3$ sind die Komplexe $Cl_3P \cdot BBr_3$, $Cl_3P \cdot BI_3$, $Br_3P \cdot BBr_3$ und $Br_3P \cdot BI_3$ in CH_2Cl_2 und CS_2 löslich. Die ^{31}P - und ^{11}B -NMR-Spektren der Lösungen zeigten, neben den Resonanzen für PX_3 ($X = Cl, Br, I$) und BY_3 ($Y = Cl, Br, I$), Signale für mehrere gemischte Phosphor- und Bortrihalogenide PX_aY_b und BX_aY_b ($a, b = 1, 2$; $a \neq b$).

Sublimation der Addukte führt zur Zersetzung in PX_3 ($X = Cl, Br, I$) und BY_3 ($Y = Br, I$). Daraus kann geschlossen werden, daß diese Phosphor-Halogenid-Bor-Halogenid-Komplexe nur im festen Zustand existieren.

$Br_3P \cdot BBr_3$, $I_3P \cdot BBr_3$ und $I_3P \cdot BI_3$ können durch Sublimation gereinigt werden. Für $Cl_3P \cdot BBr_3$, $Cl_3P \cdot BI_3$ und $Br_3P \cdot BI_3$ konnten jedoch nur Zersetzungsprodukte wie z.B. die gemischten Spezies, Halogene und andere uncharakterisierte Produkte beobachtet werden.

Die experimentellen Daten der gemischt halogensubstituierten Spezies ($X_3P \cdot BY_3$, $X \neq Y$) zeigen, daß Halogenaustausch in $X_3P \cdot BY_3$ nur dann auftritt, wenn Y das schwerere Halogen ist (Temperatur für den Halogenaustausch: $Cl_3P \cdot BBr_3$: 35 – 42°C, $Cl_3P \cdot BI_3$: 0°C, $Br_3P \cdot BI_3$: Raumtemperatur).

Ein anderes Ziel der Untersuchungen war die Darstellung von $P_2I_4 \cdot 2 BBr_3$, welches 1901 angeblich von *Tarible* durch die Reaktion von P_2I_4 mit zwei Äquivalenten BBr_3 isoliert werden konnte.⁷⁶ *Baudler* und *Fricke* konnten die Synthese allerdings nicht erfolgreich reproduzieren,⁷⁷ obwohl *Cowley et al.* behaupteten, die Existenz der Verbindung aufgrund von IR-Daten bewiesen zu haben.⁵⁶

Das Ramanspektrum des gelben Feststoffs, der durch die Reaktion von P_2I_4 und BBr_3 in CS_2 nach Literaturvorschrift erhalten wurde,⁵⁶ zeigt eindeutig die Ramanbanden von $I_3P \cdot BBr_3$ (s. 3.5.5). Da die schwingungsspektroskopischen Daten, den IR-Daten, die von *Cowley* und *Cohen*⁵⁶ erhalten wurden, sehr ähnlich sind, ist es anzunehmen, daß P_2I_4 in PI_3 (welches das beobachtete Addukt mit BBr_3 bildet) und ein polymeres Phosphoriodid $(PI)_n$ disproportioniert. Der gleiche Disproportionsmechanismus wurde auch für die Reaktion von P_2I_4 mit BI_3 , die zur Bildung von $I_3P \cdot BI_3$ führt, vorgeschlagen.⁵⁶

3.5.3 Strukturen von $X_3P \cdot BY_3$ (X, Y = Cl, Br, I)

3.5.3.1 Berechnete Strukturen von $X_3P \cdot BY_3$ (X, Y = Cl, Br, I)

In Tabelle 23 sind die ausgewählten strukturellen Daten aller $X_3P \cdot BY_3$ -Addukte (X, Y = Cl, Br, I) und Monomere aufgeführt. Die Molekülstrukturen aller Verbindungen wurden auf B3LYP- und MP2-Niveau optimiert (Details s. Abschnitt 6.).

Alle Addukte besitzen C_{3v} -Symmetrie mit einer gestaffelten ("staggered") Orientierung der BX_3 - und PY_3 -Fragmente. Alle Strukturparameter stimmen mit denen anderer kovalenter P-B-Addukten gut überein.^{61,62,63}

Es sollte jedoch erwähnt werden, daß sich die Strukturen solcher schwachbindenden Systeme beträchtlich zwischen Gasphase und Festkörper unterscheiden können.⁷⁸

Tabelle 23 Theoretische und experimentelle Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für PX_3 , BY_3 und $X_3P·BY_3$ (X, Y = Cl, Br, I)^e

	P-B			B-Y			P-X			Y-B-Y			X-P-X		
	B3LYP	MP2	exp.	B3LYP	MP2	exp.	B3LYP	MP2	exp.	B3LYP ^a	MP2	exp.	B3LYP	MP2	exp.
BI_3^a	–	–	–	2.142	2.135	2.100(1)	–	–	–	120.0	120.0	120.00(2)	–	–	–
BBr_3^b	–	–	–	1.912	1.902	1.893(5)	–	–	–	120.0	120.0	120	–	–	–
BCl_3^c	–	–	–	1.759	1.749	1.75(2)	–	–	–	120.0	120.0	120.0	–	–	–
PI_3^d	–	–	–	–	–	–	2.511	2.491	2.463(5)	–	–	–	–	103.6	102.5
PBr_3^e	–	–	–	–	–	–	2.264	2.237	2.216(4)	–	–	–	–	101.9	101.0
									2.212(3)						99.0(2)
PCl_3^f	–	–	–	–	–	–	2.097	2.069	2.034(1)	–	–	–	–	100.8	100.1
									2.019(2)						100.19(7)
															100.04(7)
$I_3P·BI_3$	2.090	2.007	–	2.231	2.227	–	2.481	2.448	–	114.4	114.0	–	105.1	105.7	–
$Br_3P·BI_3$	2.065	1.984	–	2.232	2.228	–	2.222	2.186	–	114.5	114.2	–	104.3	104.9	–
$Cl_3P·BI_3$	2.035	1.966	–	2.235	2.230	–	2.049	2.016	–	114.8	114.2	–	103.8	104.3	–
$I_3P·BBr_3$	2.155	2.041	2.01(1)	1.984	1.981	2.00(1)	2.474	2.441	2.392(1)	115.2	114.4	114.8(5)	105.8	106.6	107.63(9)
						1.987(6)			2.387(3)			112.8(4)			107.3(8)
$Br_3P·BBr_3$	2.135	2.020	2.01(2)	1.985	1.982	1.99(1)	2.200	2.182	2.152(3)	115.3	114.6	114.7(6)	104.8	105.7	107.5(2)
						1.96(2)			2.151(4)			113.2(9)			106.6(1)
$Cl_3P·BBr_3$	2.103	2.003	–	1.987	1.985	–	2.048	2.014	–	115.1	114.6	–	102.9	104.9	–
$I_3P·BCl_3$	–	2.076	–	–	1.818	–	–	2.438	–	–	114.9	–	–	107.0	–
$Br_3P·BCl_3$	–	2.058	–	–	1.819	–	–	2.182	–	–	115.0	–	–	105.9	–
$Cl_3P·BCl_3$	–	2.041	–	–	1.820	–	–	2.014	–	–	115.0	–	–	105.9	–

^a s. Lit. 79; ^b Gasphasenelektronenbeugung; s. Lit. 80; ^c s. Lit. 81; ^d s. Lit. 82; ^e s. Lit. 83; ^f s. Lit. 84; ^g B3LYP/6-31G(d) bzw. MP2/6-31G(d), Details s. Abschnitt 6.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Addukte $I_3P \cdot BBr_3$ und $Br_3P \cdot BBr_3$ (s. 3.5.3.2) zeigen, daß die Skelettatome der Moleküle eine leicht verzerrte C_{3v} -Symmetrie mit einer gestaffelten Konformation besitzen. Die P-B-Bindungslängen für $I_3P \cdot BBr_3$ und $Br_3P \cdot BBr_3$ sind mit 2.01 Å bedeutend länger als die der korrespondierenden Phosphin-Halogenboran-Addukte $R_3P \cdot BBr_3$ ($R = Me$,⁶¹ Ph ,⁶³ $SiMe_3$ ⁶²) und entsprechen einer Bindungsordnung kleiner 1 (s. 3.5.6). Dieses kann durch einen größeren Elektronentransfer in $R_3P \cdot BX_3$ erklärt werden, welcher auf den positiven induktiven Effekt der Alkylgruppen in $R_3P \cdot BX_3$ zurückzuführen ist, wohingegen im Falle von $X_3P \cdot BBr_3$ ($X = Br, I$) und allen anderen $X_3P \cdot BY_3$ -Addukten die Halogensubstituenten Y die Donorstärke des Phosphoratoms senken. Außerdem erklärt die $LP(Y) \rightarrow \sigma^*(BP)$ Donor-Acceptor-Wechselwirkung (s. 3.5.6) in $X_3P \cdot BY_3$ die sehr langen P-B-Abstände, welche, im Vergleich zu BY_3 , zu geringen B-Y- π -Bindungsanteilen und daraus resultierenden längeren B-Y-Abständen führen.

Bindungswinkel und -abstände der B-Y- und P-X-Bindungen variieren in allen Addukten, unabhängig von den substituierten Halogenen X und Y, nur geringfügig. Jedoch unterscheiden sich die Phosphor-Bor-Abstände erheblich. Es besteht eine direkte Korrelation zwischen dem Ladungstransfer und den P-B-Bindungslängen. Der kleinste berechnete Phosphor-Bor-Abstand wurde für $Cl_3P \cdot BI_3$ (1.966 Å, 0.67e), der längste für $I_3P \cdot BCl_3$ (2.076 Å, 0.60e) gefunden. Je schwerer Y, desto kleiner ist der Anteil der destabilisierenden Wechselwirkung von $LP(Y) \rightarrow \sigma^*(BP)$. Daher besitzen die BI_3 -Komplexe (z.B. 2.007 Å in $I_3P \cdot BI_3$) kürzere P-B-Abstände als die BCl_3 -Komplexe (z.B. 2.076 Å in $I_3P \cdot BCl_3$).

Die berechneten B-Y-Bindungslängen sind in allen Addukten erheblich länger als in den isolierten BY_3 -Molekülen. Bei der Komplexbildung verlängern sich die B-Y-Abstände in den BBr_3 -Addukten stärker als in den BI_3 -Addukten, was auf den größeren π -Bindungscharakter der B-Y-Bindungen in den isolierten Bortrihalogeniden als in den Addukten (s. 3.5.6) zurückzuführen ist, welcher von I nach Cl steigt.

Bei der Bildung der Donor-Acceptor-Bindung wird Elektronendichte vom PX_3 -Donor auf den Elektronenacceptor BY_3 übertragen. Ein großer Teil der übertragenen Elektronendichte stammt vom *lone-pair* des Donormoleküls PX_3 . Daraus resultiert eine Verkürzung der P-X-Bindungen (verglichen mit dem PX_3 -Fragment) und eine Öffnung der X-P-X-Winkel. Das Schrumpfen der P-X-Bindungen hängt mit dem dramatischen Ansteigen des s-Charakters in den P-X-Bindungen der Komplexe zusammen (vgl. z.B. $h_P(PI_3) \approx sp^{11.23}$ und $h_P(I_3P \cdot BI_3) \approx sp^{1.36}$).

Zusätzlich führt der elektronegativere Ligand $X = \text{Cl}$ in PX_3 durch Orbitalkontraktion zu einer besseren Orbitalüberlappung und deswegen zu einem besseren Elektronentransfer und kürzeren P-B-Bindungslängen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von *Durig* und *Shen*, welche für die Komplexe $\text{H}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ und $\text{F}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ P-B-Bindungslängen von 1.943 Å bzw. 1.836 Å fanden.⁸⁵

3.5.3.2 Kristallstrukturen von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$

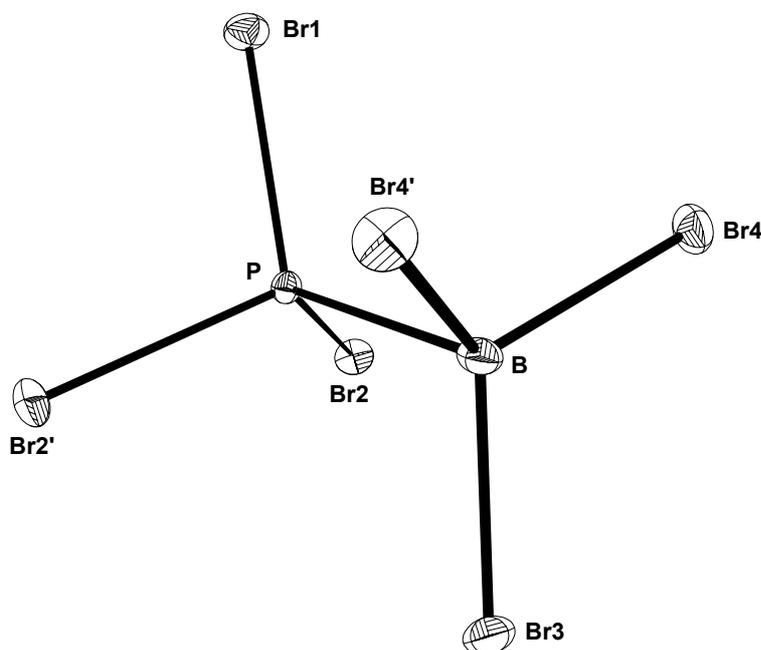
$\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ (Abb. 27) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit $Z = 4$. Tabelle 24 zeigt den Vergleich der Bindungslängen und Bindungswinkel von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ mit anderen Phosphor-Bor-Addukten. Der P-B-Abstand in $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ beträgt 2.01(2) Å.

Die Kristallstrukturdaten von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ zeigen signifikante Abweichungen der Br-P-Br- (106.6(1) und 107.5(2)°) und Br-B-Br-Bindungswinkel (113.2(9) und 114.7(6)°) zu den durch ⁸¹Br-NQR-Spektroskopie erhaltenen experimentellen Daten, die von *Terao* für $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ berichtet wurden ($\angle(\text{Br-P-Br}) = 107.0(1) - 109.1(3)^\circ$; $\angle(\text{Br-B-Br}) = 111.2(1) - 111.5(1)^\circ$).⁶⁰

Tabelle 24 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$
(Symmetriecode: ' = x, 0.5 –y, z)

P-B^a	2.01(2)	Br1-P-Br2^b	106.6(1)
P-Br1	2.151(4)	Br2-P-Br2'	107.5(2)
P-Br2	2.152(3)	Br3-B-Br4^c	114.7(6)
B-Br3	1.96(2)	Br4-B-Br4'	113.2(9)
B-Br4^d	1.99(1)	B-P-Br1	114.0(6)
		B-P-Br2	110.9(3)
		Br3-B-P	104.1(8)
		Br4-B-P	104.2(6)

^a vgl. $d(\text{P-B}) = 2.00(2)$ Å [$(\text{SiMe}_3)_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$],⁶² $1.92(1)$ Å [$\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$],⁶¹ $1.99(1)$ Å [$\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$]⁶³; ^b vgl. ⁸¹Br-NQR-Experiment: $\angle(\text{Br-P-Br}) = 107.0(1) - 109.1(3)^\circ$;⁶⁰ $108.3(9) - 109.7(10)^\circ$ [$(\text{SiMe}_3)_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$],⁶² $110.0(5) - 110.6(4)^\circ$ [$\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$];⁶¹ ^c vgl. ⁸¹Br-NQR-Experiment, $\angle(\text{Br-B-Br}) = 111.2(1) - 111.5(1)^\circ$;⁶⁰ ^d vgl. $d(\text{B-Br}) = 2.00(2) - 2.04(2)$ Å [$(\text{SiMe}_3)_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$],⁶² $2.02(1) - 2.025(6)$ Å [$\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$],⁶¹ $1.98(1) - 2.013(9)$ Å [$\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$].⁶³

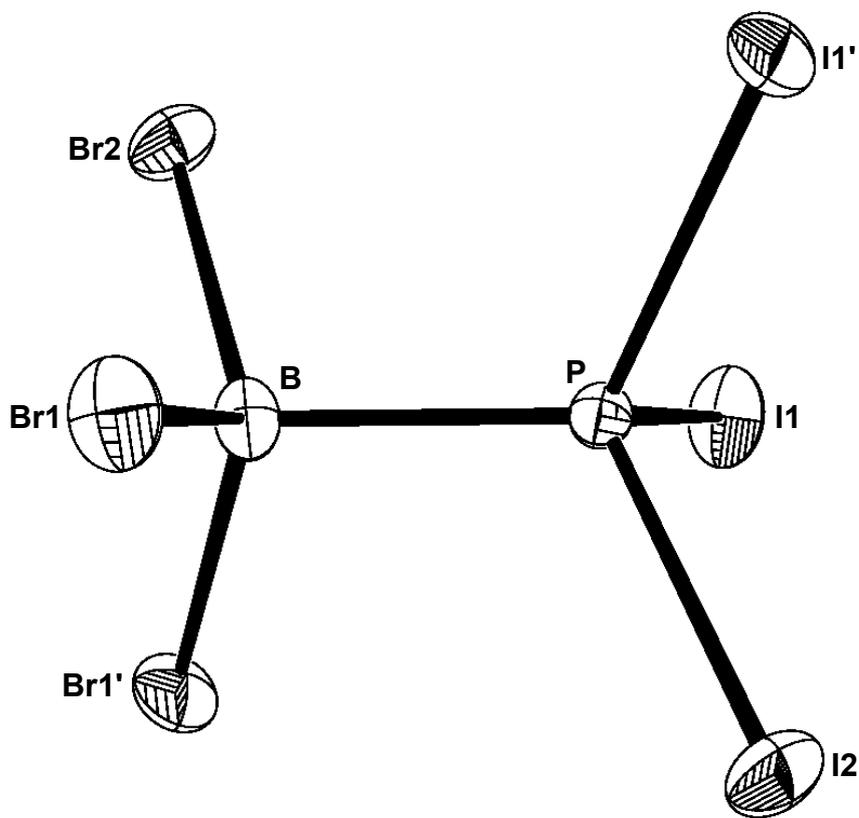
Abb. 27 Molekülstruktur von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ (Symmetriecode: $' = x, 0.5 - y, z$).^a

^a Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25 %.

$\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ (Tabelle 25, Abb. 28 und 29) kristallisiert, ebenfalls wie $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$, in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Die P-B-Bindungslänge beträgt 2.01(1) Å.

In Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnisse (s. 3.5.3.1) zeigen die Kristallstrukturen von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$, verglichen mit BBr_3 , längere B-Br-Bindungslängen [$\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$: 1.96(2) und 1.99(1) Å; $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$: 1.987(6) und 2.00(1) Å; BBr_3 (Elektronenbeugung: 1.893(5) Å).⁸⁰] und kleinere Br-B-Br-Winkeln ($\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$: 113.2(9) und 114.7(6)°; $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$: 114.8(5) und 112.8(4)°).

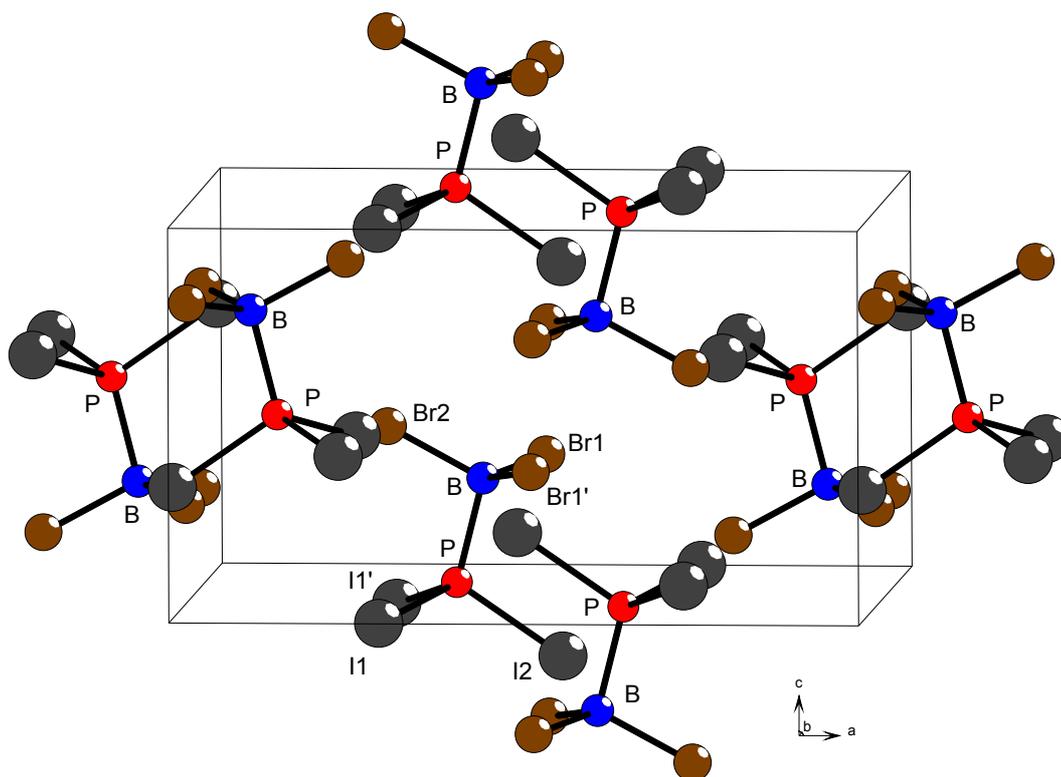
Ebenso führt die Koordination zu einer Verkürzung der P-X-Bindungslängen, [d (P-Br) in PBr_3 : 2.12(3) und 2.16(4) Å;⁸³ d (P-I) in PI_3 : 2.463(5) Å;⁸² d (P-Br) in $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$: 2.151(4) und 2.152(3) Å; d (P-I) in $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$: 2.392(1) und 2.387(3) Å] und einer Öffnung der X-P-X-Winkel [$\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$: 106.6(1) und 107.5(2)°; $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$: 107.63(9) und 107.30(8)°; PBr_3 : 99.0(2) und 101.3(2)°;⁸³ PI_3 : 102.0(3)°⁸²].

Abb. 28 Molekülstruktur von $I_3P \cdot BBr_3$ (Symmetriecode: $' = x, 0.5 -y, z$).^a

^a Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 25 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $I_3P \cdot BBr_3$
(Symmetriecode: $' = x, 0.5 -y, z$)

P-B	2.01(1)	I1-P-I1'	107.63(9)
P-I1	2.392(1)	I1-P-I2	107.30(8)
P-I2	2.387(3)	Br1-B-Br1'	114.8(5)
B-Br1	1.987(6)	Br1-B-Br2	112.8(4)
B-Br2	2.00(1)	B-P-I1	111.6(2)
		B-P-I2	111.2(3)
		Br1-B-P	105.2(4)
		Br2-B-P	104.8(5)

Abb. 29 Darstellung der Elementarzelle von $I_3P \cdot BBr_3$.

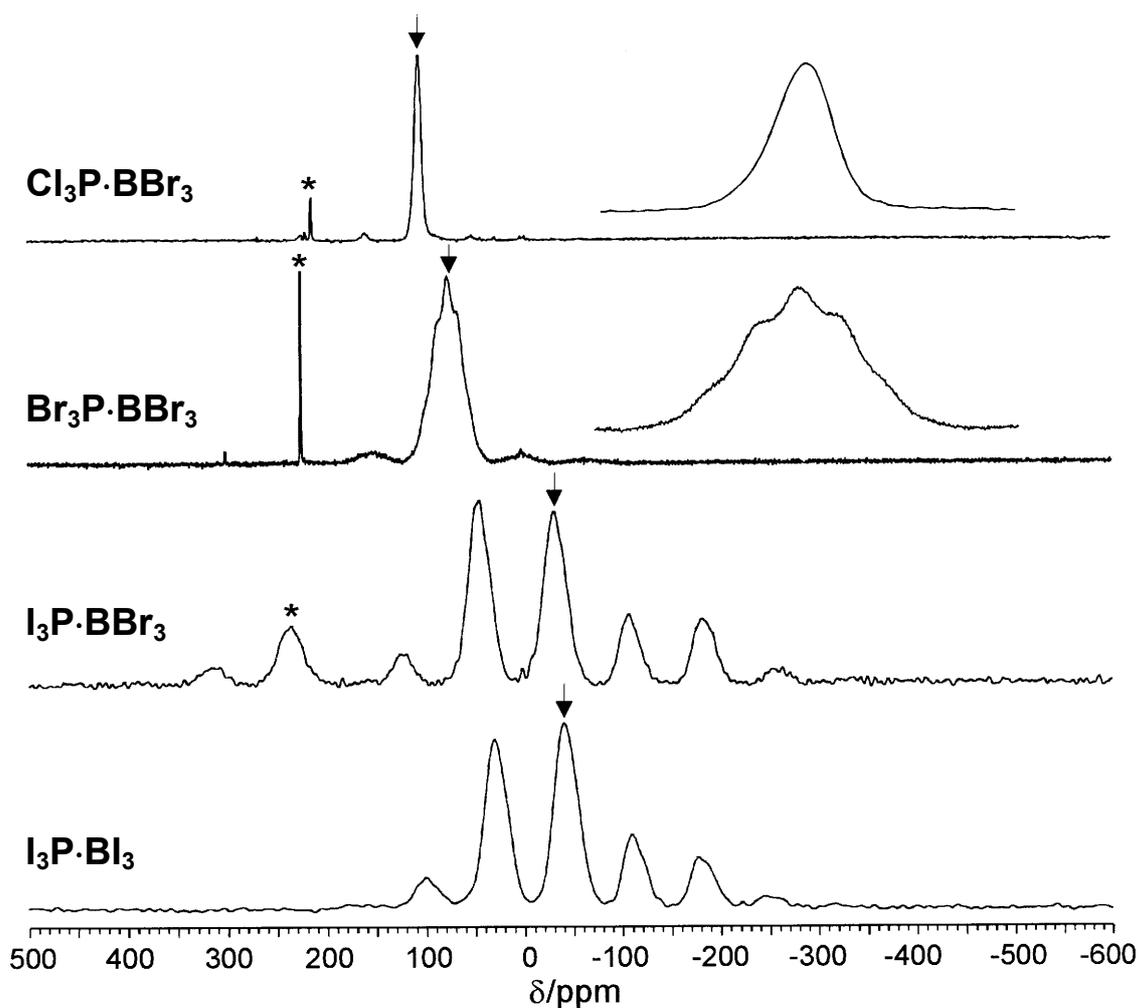
3.5.4 Ergebnisse und Diskussion der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren

3.5.4.1 ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $Cl_3P \cdot BBr_3$, $Br_3P \cdot BBr_3$, $I_3P \cdot BBr_3$ und $I_3P \cdot BI_3$

Die ^{31}P -Festkörper-MAS-NMR-Spektren der Verbindungen $I_3P \cdot BI_3$, $I_3P \cdot BBr_3$, $Br_3P \cdot BBr_3$ und $Cl_3P \cdot BBr_3$ sind in Abb. 30 dargestellt. Die isotropen chemischen Verschiebungen [δ_{iso}] sowie die Anisotropien der chemischen Verschiebung [δ_{CSA}] und die Koordinationsverschiebungen [$\Delta\delta_{coord}$] sind in Tabelle 26 aufgeführt. Die ^{31}P -Spektren der Addukte $I_3P \cdot BBr_3$ und $I_3P \cdot BI_3$ zeigen typische Rotationsseitenbanden, die, wie schon für die Verbindungen $PI_4^+EF_6^-$ ($E = As, Sb$)⁷ und $P_2I_5^+EI_4^-$ ($E = Al, Ga, In$; s. 3.2.4)^{31a} beobachtet, auf die Anisotropie der chemischen Verschiebung zurückzuführen ist. Die Zentrallinien der Anisotropiemuster wurden durch Variation der Rotationsfrequenz identifiziert. Das Ausmaß der Anisotropie der chemischen Verschiebung, δ_{CSA} , wurde durch Simulation der Seitenbandintensitäten mit dem PC-Programm Bruker WINFIT abgeschätzt. Das Spektrum von $I_3P \cdot BBr_3$ zeigt einen zweiten

schwaches Muster bei $\delta_{\text{iso}} = 237$ ppm, welches von Verunreinigungen durch PI_3 in der Probe stammt.

Abb. 30 ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$ -Addukte.^a



^a Die isotropen chemischen Verschiebungen sind durch Pfeile gekennzeichnet, Sternchen zeigen PX_3 -Verunreinigungen (PI_3 in $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$, Br_3P in $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und PCl_3 in $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$). Alle anderen Linien sind Rotationsseitenbanden. Die Einschübe in den Spektren von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ zeigen die Vergrößerung der Resonanzen bei 76.9 bzw. 105.3 ppm.

Tabelle 26 ^{31}P -NMR-isotrope chemische Verschiebungen (δ_{iso}), Anisotropien der chemischen Verschiebung (δ_{CSA}) und Koordinationsverschiebungen ($\Delta\delta_{\text{coord}}$) der Addukte $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$ [ppm]

	δ_{iso}	$\Delta\delta_{\text{coord}}^a$	δ_{CSA}^b
$\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$	-41.5	-278	-190
$\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$	-31.0	-268	-210
$\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$	+76.9	-149	-
$\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$	+105.3	-110	-

^a $\Delta\delta_{\text{coord}} = \delta_{\text{iso}}(\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3) - \delta_{\text{iso}}(\text{PX}_3)$; ^b $\delta_{\text{CSA}} = \delta_{33} - \delta_{\text{iso}}$.

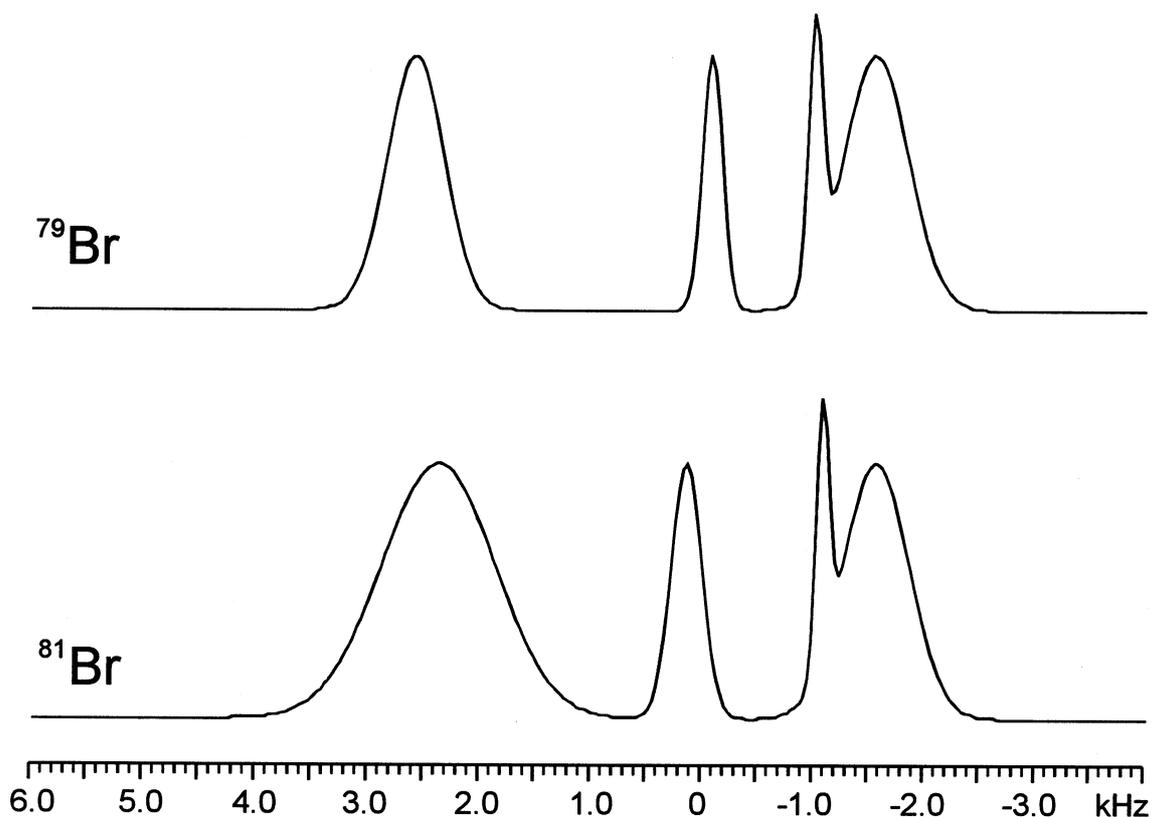
Die Spektren von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ zeigen nur sehr geringe Rotationsseitenbanden, was auf kleine Anisotropien der chemischen Verschiebungen der Phosphoratome in diesen Verbindungen zurückzuführen ist. Neben den Hauptsignalen der Addukte (in Abb. 30 durch Pfeile gekennzeichnet), wurden schmale Linien bei tiefem Feld beobachtet, welche geringen Mengen von PX_3 mit $\text{X} = \text{Br}$ ($\delta = 225$ ppm) in $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $\text{X} = \text{Cl}$ ($\delta = 215$ ppm) in $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ zuzuschreiben sind.

Die Resonanz von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ zeigt überraschenderweise eine "Multipllett"-Struktur (s. Einschub in Abb. 30), welche unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit ist und formal durch sieben überlappende Teillinien mit einer äquidistanten Aufspaltung von über 1780 Hz simuliert werden kann. Sowohl die Linienteilung als auch die Intensitätsverteilung kann durch skalare Spin-Spin-Kopplungen zwischen dem ^{31}P - und dem direkt gebundenen $^{79,81}\text{Br}$ -Kern (beide Br-Isotope haben einen Kernspin von 3/2; die $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{79,81}\text{Br})$ -Kopplung für PBr_3 beträgt 300 – 380 Hz)⁸⁶ erklärt werden. Höchstwahrscheinlich wird die beobachtete "Linienaufspaltung" durch Effekte zweiter Ordnung, als Folge von dipolaren Kopplungen der ^{31}P - mit den angrenzenden $^{79,81}\text{Br}$ -Kernen, verursacht. Ähnliche Effekte, die von Wechselwirkungen von ^{31}P -Kernen mit benachbarten quadrupolaren Kernen (Spin: 3/2) herrühren, konnten bereits früher für die Spinpaare ^{31}P - $^{63,65}\text{Cu}$ in Bis-(trimethylphosphin)kupfer(I)nitrat⁸⁷ und ^{31}P - $^{35,37}\text{Cl}$ in den PCl_4^+ - und PCl_6^- -Ionen von festem Phosphorpentachlorid beobachtet werden.⁸⁸ Im letzteren Fall wurden "Multipllett"-Resonanzen in den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren beobachtet, welche denen sehr ähnlich sind, wie sie für $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ erhalten wurden. Die detaillierte Analyse von derartigen Effekten zweiter Ordnung zeigt,⁸⁷ daß das komplexe MAS-NMR-Spektrum des Spin-1/2-Kerns auftreten kann,

wenn die *Zeeman*-Wechselwirkungen des Spin-3/2-Kerns vergleichsweise groß oder kleiner als die quadrupolare Wechselwirkung ist. Unter diesen Umständen werden die Spinzustände des quadrupolaren Kerns nicht weiter entlang des externen Magnetfelds quantifiziert und es werden neue Terme in den kombinierten *Zeeman*-quadrupolaren *Hamiltonoperator* eingeführt, die eine andere Winkelabhängigkeit als die gewöhnlichen $(3 \cos^2 \theta - 1)$ Terme besitzen und dessen Durchschnitt durch MAS ermittelt wurde. Die dipolare Wechselwirkung zwischen dem Spin-1/2- und dem Spin-3/2-Kern kann dann wieder eingeführt werden und führt zu komplexen Spektralmustern. Die quadrupolare Kopplungskonstante $C_Q = e^2qQ/$ des Bromkerns im PBr_3 -Fragment von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ beträgt 426 MHz für ^{81}Br ⁶⁰ und 518 MHz für ^{79}Br .⁵⁹ Der Vergleich dieser Werte mit der *Larmor*frequenz von $\nu_L(^{81}\text{Br}) = 108$ MHz und $\nu_L(^{79}\text{Br}) = 100$ MHz (bei 9.4 T), zeigt eindeutig, daß die quadrupolare Wechselwirkung die *Zeeman*-Wechselwirkung und die dipolare Kopplung bei weitem übertrifft und im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ in Kraft tritt. Um das Ausmaß des Effektes im Spektrum abzuschätzen, wurde die Linienlage der ^{31}P -Multipletts, die durch die dipolare Kopplung entstehen, mit einem einzelnen Bromkern für beide Isotopen nach dem folgendem Prinzip berechnet.⁸⁷ Zu diesem Zweck wurden die Parameter $K = -3C_Q/[4S(2S-1)\gamma_I\gamma_S B_0]$ und die dipolare Konstante $D = (\mu_0/4\pi)\gamma_I\gamma_S r_{IS}^{-3}$ berechnet, wobei $C_Q = e^2qQ/$ die quadrupolare Kopplungskonstante ist; der Kernspin von $^{79,81}\text{Br}$ beträgt $S = 3/2$; γ_I and γ_S sind das gyromagnetische Verhältnis von ^{31}P bzw. $^{79,81}\text{Br}$. In diesem Experiment wurde ein Magnetfeld von $B_0 = 9.4$ T benutzt; der P-Br-Abstand $r_{IS} = 2.152$ Å wurde aus Tabelle 24 entnommen. Für die ^{79}Br - bzw. ^{81}Br -Isotope wurden die Werte $K = 1.291$ bzw. 0.986 und $D = 1416$ bzw. 1527 Hz erhalten. Die zu erwartenden Spektren wurden unter Berücksichtigung dieser Werte aus Abb. 3 in Lit. 87 entnommen und sind schematisch in Abb. 31 dargestellt. Theoretisch sollte die Form jeder Resonanz ein Pulvermuster mit charakteristischen Divergenzen und Schultern haben. In der Praxis sind diese aber verschmiert und führen zu breiten Linien, welche annähernd als *Gaussian*linien gleicher Linienhöhe beschrieben werden können. Aus Abb. 31 wird deutlich, daß bereits die dipolare Wechselwirkung mit einem *einzelnem* ^{79}Br - oder ^{81}Br - Kern zu einer Aufspaltung des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums in vier Resonanzen führt, welche sich über einen spektralen Bereich von ungefähr 6 kHz ausdehnen. Im Gegensatz dazu erwartet man für ein ungestörtes ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum eine einzelne schmale Linie. Selbstverständlich entsprechen die theoretischen Spektren in Abb. 31 dem für $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ experimentell beobachteten Spektrum nicht so sehr, jedoch koppelt der ^{31}P -Kern in diesem Molekül mit drei ^{79}Br - und drei ^{81}Br -Kernen (die natürliche Häufigkeit beider Isotope liegt bei ungefähr 50 %). Außerdem können weitere Komplikationen durch

Wechselwirkungen mit dem ^{11}B -Kern nicht ausgeschlossen werden. Theoretische Berechnungen der MAS-Linienform der Spin-1/2-Kerne, welche mit drei oder mehr Spin-3/2-Kernen wechselwirken, sind kompliziert und gegenwärtig nicht durchführbar. Es sollte jedoch zu sehr komplexen Spektralmustern führen, welche nicht einfach als Überlagerung von Spektren durch die Wechselwirkung mit einem einzelnen quadrupolaren Kern charakterisiert werden können. Diese Schlußfolgerung steht in voller Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Es sollte dabei erwähnt werden, daß nach bestem Wissen $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ das erste Beispiel für die Beobachtung von ^{31}P - $^{79,81}\text{Br}$ dipolaren Kopplungseffekten zweiter Ordnung in einem ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum ist.

Abb. 31 Schematische Präsentation der theoretischen ^{31}P -MAS-NMR-Spektren als Folge von dipolaren Aufspaltungen zweiter Ordnung mit einem einzelnen ^{81}Br - und ^{79}Br -Kern.^a



^a Die Frequenzskala ist relativ zur ungestörten ^{31}P -Resonanz bei 0 kHz.

In den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der Verbindungen $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$ ($\text{Y} = \text{Br}, \text{I}$) und $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ konnten keine entsprechenden dipolaren Aufspaltungen beobachtet werden. ^{127}I hat einen Kernspin von $S = 5/2$ und ein sehr großes C_Q (1931 MHz in $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$).⁵⁹ Jedoch existieren bis jetzt keine theoretischen Abhandlungen über dipolare Wechselwirkungen zwischen Spin-1/2- und Spin-5/2-Kernen. Da ^{35}Cl ebenfalls einen Kernspin von $S = 3/2$ besitzt, wurden für $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ die selben Berechnungen unter den Betrachtungen wie oben für $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ durchgeführt. Für $C_Q = 60$ MHz⁸⁹ und $\nu_L = 39.2$ MHz für den ^{35}Cl -Kern, und $r_{\text{P-Cl}} = 1.9$ Å ergibt sich $K = 0.383$ und $D = 668$ Hz. Das theoretische Spektrum, das aus den Daten von Abb. 3 in Lit. 87 erhalten wurde, besteht aus zwei 380 und 250 Hz breiten Resonanzlinien mit einer Aufspaltung von ungefähr 750 Hz. Bei der experimentellen Linienbreite von ungefähr 1400 Hz kann diese Aufspaltung jedoch nicht aufgelöst werden. Dies erklärt die Beobachtung einer einzelnen aber leicht asymmetrischen Resonanz im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ in Abb. 30.

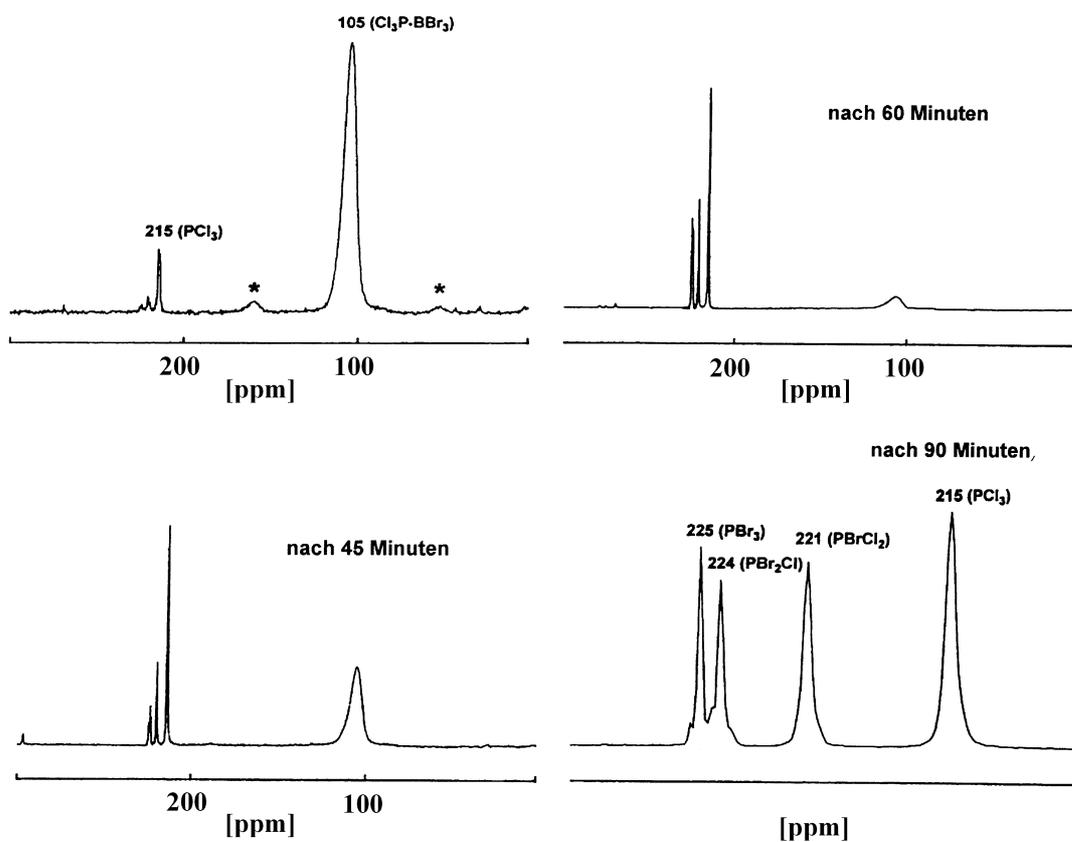
Bei der Komplexbildung der Phosphorhalogenid-Moleküle mit dem Bortrihalogenid-Acceptormolekül wird die ^{31}P -Resonanz signifikant zum höheren Feld verschoben. Die zusammenhängenden "Koordinationsverschiebungen" $\Delta\delta_{\text{coord}} = \delta(\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3) - \delta(\text{PX}_3)$ sind in Tabelle 26 zusammengefaßt. Die Hochfeldverschiebung ist für $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ am stärksten und sinkt für die $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ -Komplexe in der Reihe $\text{X} = \text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$. Der Koordinationsshift spiegelt jedoch nicht den ansteigenden *Charge-Transfer* des PX_3 -Donors zur BBr_3 -Acceptorgruppe ($\text{X} = \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$) und den begleitenden Anstieg der Ionizität der P-X-Bindungen in diesen Spezies wider, sondern ist vielmehr einem Anstieg des Schweratomeffekts am vierfach koordiniertem Phosphor in den $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$ -Komplexen zuzuschreiben, welches auf einen größeren s-Charakter der P-X-Bindung zurückzuführen ist.⁷ Ferner zeigen theoretische Studien über NMR-chemische Verschiebungen, daß die chemische Verschiebung größtenteils vielmehr durch die Topologie der Elektronendichteverteilung am Atom, als durch die Teilladung bestimmt wird.⁹⁰

3.5.4.2 Zeitabhängig gemessene ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$

Die ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ wurden bei Raumtemperatur in einem 4 mm-Zirkondioxid-Rotor gemessen. Die Temperatur steigt bei hohen Rotationsfrequenzen durch die hohe Reibung im Rotor um ca. 10 – 15°C an. Da der Schmelzpunkt von $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ (35 – 42°C unter Zersetzung) sehr niedrig ist, zersetzte sich die Probe innerhalb von 90 Minuten im Rotor.

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von frisch synthetisiertem $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ zeigt neben dem Hauptsignal für das Addukt $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ ($\delta = 105$ ppm) eine schmale Linie bei $\delta = 215$ ppm, welche geringen Mengen von PCl_3 ($\delta = 220$ ppm in Lösung⁵¹) zugeordnet werden kann (Abb. 32). Eine weitere Messung nach 45 Minuten zeigt drei weitere Signale bei tiefem Feld, die PBr_3 ($\delta = 225$ ppm, $\delta = 227$ ppm in Lösung⁵¹) und den gemischten Phosphortrihalogeniden PBrCl_2 ($\delta = 221$ ppm) und PBr_2Cl ($\delta = 224$ ppm) zuzuordnen sind. Die Intensität der ^{31}P -Resonanz des Komplexes im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum nach 45 Minuten ist deutlich schwächer. Nach 60 Minuten enthielt die Probe nur noch Spuren des Komplexes $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$. Das Spektrum nach 90 Minuten zeigt nur noch die ^{31}P -Resonanzen von PCl_3 , PBrCl_2 , PBr_2Cl und PBr_3 . Die Intensitäten der Signale von PBrCl_2 , PBr_2Cl und PBr_3 sind gegenüber der Resonanz von PCl_3 deutlich stärker.

Abb. 32 Zeitabhängig gemessenes ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$.



Die zeitabhängig gemessene ^{31}P -MAS-NMR-Untersuchung von $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ zeigt eindeutig, daß sich $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ bei höherer Temperatur unter Halogenaustausch zu den Phosphor- und Bortrihalogeniden $\text{PBr}_m\text{Cl}_{3-m}$ und $\text{BBR}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($0 \leq m, n \leq 3$) zersetzt. Es finden sich keine Hinweise für die Existenz anderer gemischt substituierter Addukte $\text{Br}_m\text{Cl}_{3-m}\text{P}\cdot\text{BBR}_{3-n}\text{Cl}_n$ ($0 \leq m, n \leq 3$).

3.5.5 Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren

3.5.5.1 Raman und IR-Spektren von $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$; $\text{Y} = \text{Br, I}$)

In Tabelle 27 und 28 sind die berechneten und experimentell beobachteten Raman- und IR-Wellenzahlen aller synthetisierten Verbindungen aufgeführt. Abb. 33 zeigt die Ramanspektren der Addukte $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$, Abb. 34 die Ramanspektren von $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$, $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ und $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$. Schwingungsspektren und Berechnungen (B3LYP / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6) stehen in so guter Übereinstimmung, daß die beobachteten Frequenzen den berechneten Normalschwingungen von $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$ eindeutig zugeordnet werden können. Es sollte dabei jedoch erwähnt werden, daß die Berechnungen für ein einzelnes, isoliertes Molekül (in der Gasphase) ausgeführt wurden, wodurch erhebliche Unterschiede zwischen Gasphasen- und Festkörperspektren auftreten können.

Zwei breite *Peaks* in den Ramanspektren von $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$, $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ im Bereich von *ca.* $700 - 590 \text{ cm}^{-1}$ stellen die antisymmetrischen Streckschwingungen der BBR_3 -Einheit (ω_1) in den Komplexen dar. Die antisymmetrischen B-I-Valenzschwingungen (ω_1) wurden in den Ramanspektren von $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$, $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ und $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ im Bereich von *ca.* $650 - 570 \text{ cm}^{-1}$ (breite und schwache *Peaks*) beobachtet. Das IR-Spektrum von $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ zeigt zwei sehr intensive *Peaks*, die ω_1 zugeordnet werden können.* Die antisymmetrische P-X-Streckschwingung, ω_3 , kann für $\text{X} = \text{Cl}$ bei 590 cm^{-1} ($\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$) und für $\text{X} = \text{Br}$ bei 421 cm^{-1} ($\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$) beobachtet werden.

* Die Addukte $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ und $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ zersetzen sich rasch bei Raumtemperatur. Aus diesem Grund konnten keine IR-Spektren aufgenommen werden. Addukt $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ ist mit Disproportionsprodukten verunreinigt und ist deswegen nicht in Abb. 32 abgebildet.

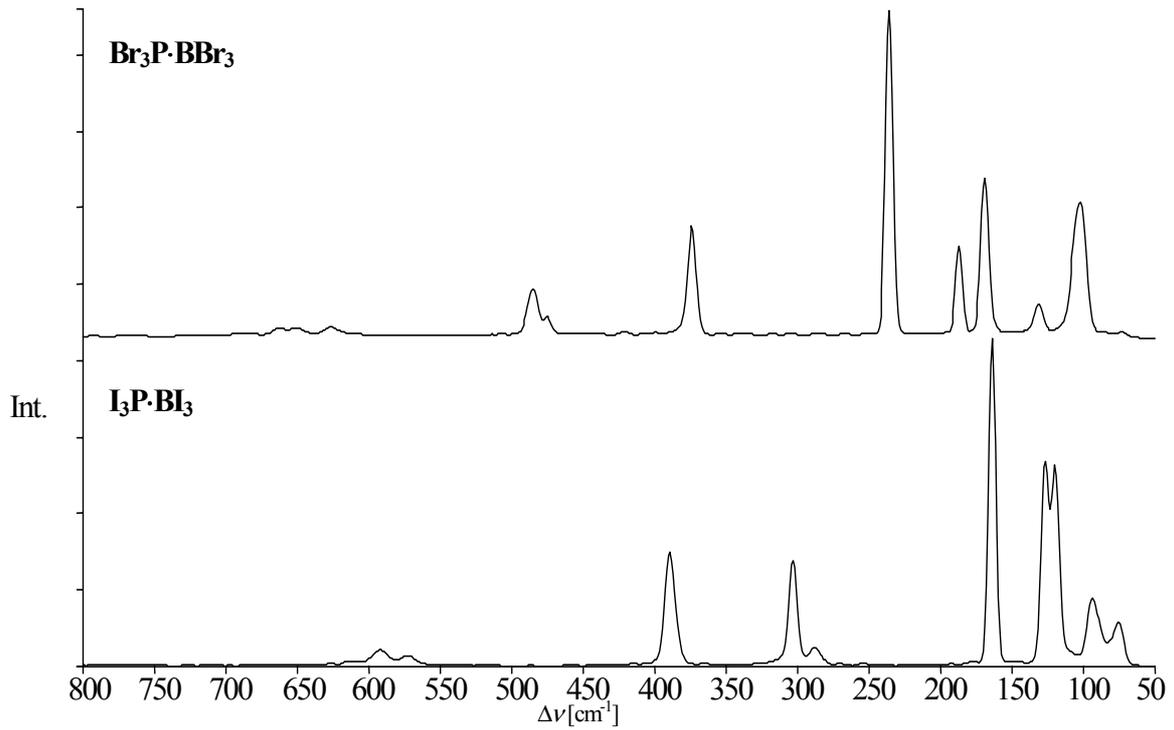
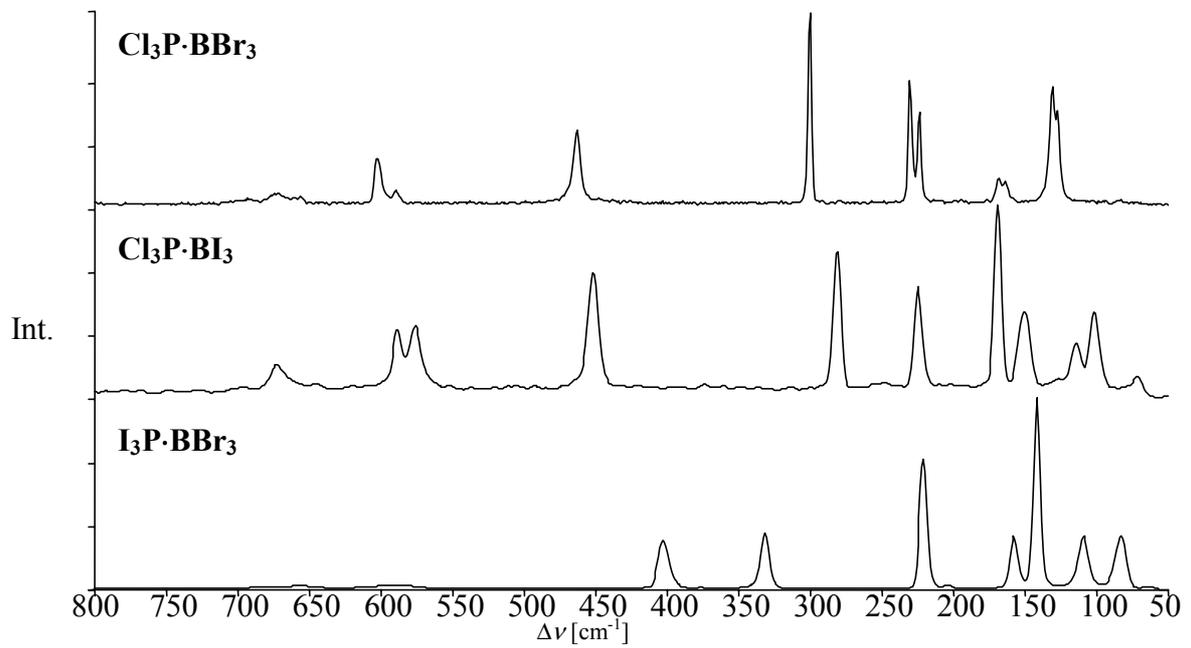
Abb. 33 Ramanspektren von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$.**Abb. 34** Ramanspektren von $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$, $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ und $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$.

Tabelle 27 Berechnete (B3LYP^d) und experimentell beobachtete Wellenzahlen [cm⁻¹] für Br₃P·BBr₃ und I₃P·BI₃

Br ₃ P·BBr ₃		I ₃ P·BI ₃		Zuordnung		
Berechnung ^b	Raman	IR	Berechnung ^b	Raman	IR	
657 (128)	650 (0.5) / 627 (0.5)	687s / 652vs / 626 s	565 (64)	592 (0.5) / 572 (0.5)	591m / 565s	ω ₁ , ν _{as} (BX ₃)
452 (27)	484 (1) / 475 (0.5)	472vs	440 (38)	n.b.	422w	ω ₂ , ν (P-B)
436 (102)	n.b.	421m	359 (77)	389 (3)	384vs	ω ₃ , ν _{as} (PX ₃)
359 (198)	374 (3)	380vs	298 (101)	303 (3) / 288 (0.5)	329w / 306s / 288 w	ω ₄ , ν _s (PX ₃), ν (P-B), ν _s (BX ₃)
229 (9)	235 (10)	234w	157 (1)	163 (10)		ω ₅ _{as} , ν _s (PX ₃), ν (P-B), δ _s (BX ₃)
175 (1)	186 (2)		122 (0)	126 (6)		ω ₆ _{as} , δ _s (PX ₃), ν (P-B), δ _s (BX ₃)
161 (0)	169 (4)		113 (0)	120 (6)		ω ₇ , δ _{as} (PX ₃), δ _{as} (BX ₃) (bend.)
125 (0)	131 (1)		87 (0)	93 (2)		ω ₈ , δ _{as} (PX ₃), δ _{as} (BX ₃) (wag.)
92 (0)	102 (4)		70 (0)	75 (1)		ω ₉ , δ _{as} (PX ₃), δ _{as} (BX ₃) (wag.)
75 (0)	73 (0.5)		64 (0)			ω ₁₀ _{as} , ν (P-B)
56 (0)			50 (0)			ω ₁₁ , δ _{as} (PX ₃), δ _{as} (BX ₃) (wag.)
28 (0)			26 (0)			ω ₁₂ , twist

^a B3LYP / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6; ^b in Klammern: IR-Intensität [km mol⁻¹].

Tabelle 28 Berechnete (B3LYP^a) und experimentell beobachtete Wellenzahlen [cm⁻¹] für Cl₃P·BBr₃, Cl₃P·BI₃, Br₃P·BI₃ und I₃P·BBr₃

Cl ₃ P·BBr ₃ Berechnung ^b	Raman	IR	Cl ₃ P·BI ₃ Berechnung ^b	Raman	Br ₃ P·BI ₃ Berechnung ^b	Raman	I ₃ P·BBr ₃ Berechnung ^b	Raman	IR	Zuordnung
669 (156)	693 (0.5, br) / 671 (0.5, br)	689s	566 (135)	576 (3)	567 (83)	616 (0.5, br) / 575 (0.5, br)	673 (101)	656 (0.5, br) / 589 (0.5, br)	647sh / 597sh	ω ₁ , ν _{as} (BY ₃)
562 (6)	602 (2)	600br	575 (33)	588 (3)	487 (1)	471 (2)	404 (154)	402 (2)	399s	ω ₂ , ν _g (P-B)
550 (123)	590 (0.5)	588vs	545(100)	n.b.	431 (100)	n.b.	365 (79)	n.b.	361m	ω ₃ , ν _{as} (PX ₃)
410 (232)	463 (4)	465sh	408 (157)	451 (7)	337 (155)	351 (3)	326 (77)	332 (3)	333vs	ω ₄ , ν _g (PX ₃), ν (P-B), ν _g (BY ₃)
288 (4)	301 (10)	302m	281 (18)	281 (8)	182 (0)	195 (10)	224 (9)	221 (7)	219m	ω _{5as} , ν _g (PX ₃), ν (P-B), δ _g (BY ₃)
225 (4)	231 (6)	231m	161 (0)	168 (10)	151 (0)	147 (6)				ω _{5bs} , δ _g (PX ₃), ν (P-B), δ _g (BY ₃)
217 (2)	224 (5)		215 (2)	224 (6)	139 (0)	127 (3)	125 (2)	141 (10)		ω _{6bs} , δ _g (PX ₃), ν (P-B)
158 (0)	168 (1) / 164 (1)		141 (0)	150 (5)	104 (0)		153 (2)	157 (3)		ω ₇ , δ _{as} (PX ₃), δ _{as} (BY ₃) (bend.)
123 (0)	131 (6)		97 (0)	101 (5)	83(0)	88 (4)	99 (0)	109 (3)		ω ₈ , δ _{as} (PX ₃), δ _{as} (BY ₃) (wag.)
106 (0)	128 (5)		103 (0)	114 (3)	77 (0)		73 (0)	83 (3)		ω ₉ , δ _{as} (PX ₃), δ _{as} (BY ₃) (wag.)
69 (0)			62 (0)	71 (1)	53 (0)		64 (1)	64 (0.5)		ω _{10bs} , ν (P-B), δ _{as} (BY ₃)
38 (0)			44 (0)		30 (0)		47 (0)			ω _{10cs} , δ _g (PX ₃), ν (P-B)
							26 (0)			ω ₁₁ , δ _{as} (PX ₃), δ _{as} (BY ₃) (wag.)
										ω ₁₂ , twist

^a B3LYP / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6; ^b in Klammern: IR-Intensität [km mol⁻¹].

Ähnliche Werte werden in der Literatur für die antisymmetrische Valenzschwingungen (ν_4 (E), PX_3) von $OPCl_3$ und $OPBr_3$ bei 581 bzw. 488 cm^{-1} berichtet.⁹¹ Die experimentellen Daten in den Schwingungsspektren (IR, Raman) von $I_3P \cdot BI_3$ bei 387 cm^{-1} und im IR-Spektrum von $I_3P \cdot BBr_3$ bei 361 cm^{-1} können der antisymmetrischen Streckschwingung der PI_3 -Einheit (ω_3) zugeordnet werden. Ähnliche Schwingungsfrequenzen wurden für die antisymmetrischen Valenzschwingungen in den PI_4^+ -Salzen $PI_4^+EI_4^-$ (E = Al, Ga, In)^{7,6} bei 380 cm^{-1} (ν_3 (T_2), PI_4^+) und in den $P_2I_5^+$ -Salzen $P_2I_5^+EI_4^-$ (E = Al, Ga, In; vgl. 3.2.5) bei 382 cm^{-1} gefunden.^{31a}

Eine nahezu reine P-B-Valenzschwingung (ω_2) kann bei 602 ($Cl_3P \cdot BBr_3$), 588 ($Cl_3P \cdot BI_3$), 475 ($Br_3P \cdot BBr_3$), 471 ($Br_3P \cdot BI_3$), 402 ($I_3P \cdot BBr_3$) und 422 cm^{-1} ($I_3P \cdot BI_3$) beobachtet werden. Je schwerer die Halogensubstituenten, desto mehr ist diese P-B-Streckschwingung zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Die experimentellen Werte für die korrespondierenden Modi der verwandten Komplexe $H_3P \cdot BY_3$ (Y = Cl, Br, I) liegen im Bereich von 679 und 699 cm^{-1} .^{92,93}

Die Normalschwingungen $\omega_4 - \omega_{12}$ sind nicht so einfach zu beschreiben wie $\omega_1 - \omega_3$. Diese Schwingungsmodi können als Kombinationen von Valenz- und Deformationsschwingungen beschrieben werden.

Für ω_4 , welche als Mischung einer P-B Streckschwingung und symmetrischen Streckschwingungen der Phosphortrihalogenid- und Bortrihalogenid-Einheiten interpretiert werden kann, wurde ein ähnlicher Trend beobachtet wie für ω_2 : 463 ($Cl_3P \cdot BBr_3$), 451 ($Cl_3P \cdot BI_3$), 377 ($Br_3P \cdot BBr_3$), 351 ($Br_3P \cdot BI_3$), 333 ($I_3P \cdot BBr_3$) und 300 cm^{-1} ($I_3P \cdot BI_3$).

Schwingung ω_{5a} , welche als intensive Ramanbande in $Br_3P \cdot BBr_3$ (235 cm^{-1}), $I_3P \cdot BBr_3$ (220 cm^{-1}) und $I_3P \cdot BI_3$ (163 cm^{-1}) beobachtet wurde, kann als Kombination einer P-B- und symmetrischen PX_3 -Valenz- und symmetrischen BY_3 -Deformationsschwingungen (X = Cl, Br, I; Y = Br, I) beschrieben werden. Eine ähnliche Kombinationsschwingung, ω_{5b} , wurde bei 301 ($Cl_3P \cdot BBr_3$), 281 ($Cl_3P \cdot BI_3$) und 195 cm^{-1} ($Br_3P \cdot BI_3$) beobachtet.

Die intensiven Ramanbanden (ω_{6a}) bei 231 ($Cl_3P \cdot BBr_3$), 168 ($Cl_3P \cdot BI_3$), 186 ($Br_3P \cdot BBr_3$), 147 ($Br_3P \cdot BI_3$) und 126 cm^{-1} ($I_3P \cdot BI_3$), welche als Kombinationsschwingung der symmetrischen Deformationsschwingungen der Phosphorhalogenid- und Borhalogenid-Einheiten und einer P-B-Valenzschwingung ("*umbrella*"-Schwingung, $PX_3 + BY_3$ "*out-of-phase*") beschrieben werden können, treten mit zunehmend schwereren Halogensubstituenten bei tieferen Wellenzahlen auf.

Die Biegeschwingungen der PX_3 - und BY_3 -Einheiten ($X = Cl, Br, I$; $Y = Br, I$), ω_7 , können den Banden mittlerer Intensität in den Ramanspektren bei 224 ($Cl_3P \cdot BBr_3$, $Cl_3P \cdot BI_3$), 169 ($Br_3P \cdot BBr_3$), 127 ($Br_3P \cdot BI_3$), 157 ($I_3P \cdot BBr_3$) und 120 cm^{-1} ($I_3P \cdot BI_3$) zugeordnet werden.

3.5.5.2 Temperaturabhängig gemessene Ramanspektren

$Br_3P \cdot BBr_3$ zersetzt sich bei 61°C in eine farblose Flüssigkeit, welche aus flüssigem PBr_3 und flüssigem BBr_3 besteht. Die Ramanspektren der Verbindung wurden im Temperaturbereich zwischen 20°C und 80°C in Intervallen von 5°C aufgenommen. Oberhalb von 60°C zeigte das Ramanspektrum fünf intensive Banden bei 383 [$\nu_1 (A_1)$, PBr_3], 279 [$\nu_1 (A_1')$, BBr_3], 162 [$\nu_2 (A_1)$, PBr_3], 152 [$\nu_4 (E')$, BBr_3] und 115 cm^{-1} [$\nu_4 (E)$, PBr_3], welche den Normalschwingungen von flüssigem PBr_3 und BBr_3 entsprechen.^{94,95} Die Zersetzung ist reversibel. Durch Abkühlen der Flüssigkeit auf Raumtemperatur bildet sich wieder farbloses $Br_3P \cdot BBr_3$ zurück.

Bei der Aufnahme des Ramanspektren von $I_3P \cdot BBr_3$ im Temperaturbereich zwischen 20°C und 170°C konnte beobachtet werden, daß sich $I_3P \cdot BBr_3$ in flüssiges PI_3 [$320 (\nu_3 (E))$, $298 (\nu_1 (A_1))$, $112 (\nu_2 (A_1))$ und $82 (\nu_4 (E)) \text{ cm}^{-1}$]⁹⁶ und BBr_3 zersetzt. Langsames Abkühlen auf Raumtemperatur führte zu einem gelben Feststoff, der als $I_3P \cdot BBr_3$ mit kleinen Verunreinigungen von I_2 identifiziert wurde. Dieses Experiment weist darauf hin, daß in $X_3P \cdot BY_3$ kein Halogenaustausch stattfindet, so lange X schwerer ist als Y.

Der Schmelzbereich von $Cl_3P \cdot BBr_3$ liegt bei $35 - 42^\circ\text{C}$. Das Ramanspektrum der farblosen Flüssigkeit, die beim Aufheizen von frisch synthetisiertem $Cl_3P \cdot BBr_3$ erhalten wurde, zeigte bei 45°C , daß sich der Komplex in PCl_3 [$514 (\nu_3 (E))$, $505 (\nu_1 (A_1))$, $259 (\nu_2 (A_1))$ und $190 (\nu_4 (E)) \text{ cm}^{-1}$],⁹⁴ PBr_3 (*s.o.*), BCl_3 [$472 (\nu_1 (A'))$, $255 (\nu_4 (E')) \text{ cm}^{-1}$]⁹⁵ und BBr_3 (*s.o.*) unter Halogenaustausch zersetzt. Eine Probe, die zwei Tage bei 70°C getempert wurde, führte zu einer farblosen Flüssigkeit, die nur aus PBr_3 und BCl_3 bestand. Es zeigte sich, daß ein vollständiger Halogenaustausch stattgefunden hat. Nach dem Halogenaustausch bildete sich – sogar bei Temperaturen unter -130°C – kein $Br_3P \cdot BCl_3$ -Addukt. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen von *Holmes* überein,⁵⁵ der berichtete, daß sich durch die Reaktion von PBr_3 mit BCl_3 kein Komplex bilden läßt.

3.5.6. NBO-Analyse

Die Donor-Acceptorbindung in den $X_3P \cdot BY_3$ -Addukten läßt sich näherungsweise mit dem Prinzip der harten und weichen Säuren oder Basen (HSAB-Prinzip), welches von *Pearson* entwickelt wurde, erklären.⁹⁷ Als vorherrschende Ursache der Stabilisierung der Addukten zwischen harten Säuren und harten Basen wird eine elektrostatische Wechselwirkung vorgeschlagen.⁹⁸ Im Gegensatz dazu spielt bei der Wechselwirkung zwischen weichen Basen und weichen Säuren Elektronendelokalisation eine wichtige Rolle. Die Delokalisation der Elektronen führt zur Bildung einer neuen Bindung. Sowohl Härte oder Weichheit, wie auch die Lewis-Säure-Base-Stärke dieser Verbindungsklasse wurden oft anhand der Energieniveaus von HOMO und LUMO diskutiert.

Im Falle der Reaktion von BY_3 mit PX_3 ($X, Y = Cl, Br, I$) stellt das LUMO (a_2'' , $Y = Cl$: 0.07797; Br : 0.05558; I : 0.03247 a.u.)^{*} von BY_3 ein antibindendes, über das gesamte Molekül delokalisiertes $p\pi$ -Molekülorbital mit dem größten Koeffizienten am Bor dar (Abb. 35a). Abb. 35b zeigt das HOMO (a_1 , $X = Cl$: -0.41132; Br : -0.38672; I : -0.35302 a.u.) von PX_3 als delokalisiertes Molekülorbital, welches die Elektronendichte des freien Elektronenpaares beschreibt. Die HOMO-LUMO-Lücke steigt entlang I, Br, Cl an, mit der größten Lücke von 0.48929 a.u. für $Cl_3P \cdot BCl_3$.

Abb. 35 LUMO (a_2'') von BY_3 (a) und HOMO (a_1) von PX_3 (b).



* MP2-Orbitalenergien.

Obwohl diese Näherung nützlich ist, um die chemische Reaktivität von Molekülen zu verstehen, muß berücksichtigt werden, daß in diesem Fall neben HOMO und LUMO auch andere Orbitale an der Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung teilnehmen. Die unbesetzten und besetzten Orbitale von Lewis-Säure und Lewis-Base sind, induziert durch die Elektronendelokalisation der Base, über das gesamte Molekül delokalisiert und vermischen sich gegenseitig. Zusätzlich schwächt die Vermischung der besetzten und unbesetzten Orbitale die Konjugation zwischen den $p\pi$ -Orbitalen der Bor- und der Halogenatomen,^{98,99} und bewirkt die Bildung der Bindung des Bororbitals mit der PX_3 -Base.

Viele Eigenschaften können viel anschaulicher am Bild lokalisierter (Bindungs-) Orbitale erklärt werden. Alle Verbindungen wurden durch NBO-Analyse auf MP2-Niveau (MP2 / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6) untersucht.^{100,101} Überraschenderweise wurde im Gegensatz zu BCl_3 und BBr_3 in BI_3 eine negative Ladung am Boratom (Tabelle 29) und eine positive Ladung an den Iodatomen gefunden, obwohl die Elektronegativität (*Allred-Rochow*) ein entgegengesetztes Bild vorhersagen würde ($\epsilon(Cl) = 2.83$, $\epsilon(Br) = 2.74$, $\epsilon(I) = 2.21$, $\epsilon(B) = 2.01$).³⁶ Mit Hilfe der NBO-Analyse wurden die natürlichen Bindungsorbitale (NBOs), von BY_3 berechnet. Das σ -Bindungssystem in BY_3 ist nur geringfügig polarisiert. Die Polarisierung steigt aber von BI_3 nach BCl_3 an:

$\varphi(\sigma\text{-Bindung}) =$	c_B	\cdot	h_B	$+$	c_Y	\cdot	h_Y
Y = Cl:	0.57		$\approx sp^{2.00}$		0.82		$\approx sp^{2.25}$
Br:	0.62		$\approx sp^{2.00}$		0.79		$\approx sp^{3.15}$
I:	0.68		$\approx sp^{2.00}$		0.74		$\approx sp^{4.45}$

Im Gegensatz zum σ -Bindungssystem, ist das π -System sehr stark polarisiert. Die π -Elektronendichte ist zu über 90 % an den Halogenatomen lokalisiert. Im Falle von BI_3 ist die Menge an π -Elektronendichte, die auf das Boratom übertragen wird jedoch ausreichend, um die Polarisierung im σ -Bindungsbereich überzukompensieren. Dies führt zu einem negativen Partiaalladung auf dem Boratom:

$\varphi(\pi\text{- Bindung})$	c_B	\cdot	h_B	$+$	c_Y	\cdot	h_Y
Y = Cl:	0.28		$\approx p^{1.00}$		0.96		$\approx p^{1.00}$
Br:	0.29		$\approx p^{1.00}$		0.96		$\approx p^{1.00}$
I:	0.29		$\approx p^{1.00}$		0.92		$\approx p^{1.00}$

Die Untersuchung der Population der $p\pi$ -Atomorbitale des Boratoms ergab in Übereinstimmung mit den von *Frenking et al.*¹⁰² gefundenen Werten: 0.40e für BCl_3 , 0.42e für BBr_3 und 0.43e für BI_3 . Im Gegensatz zum Polarisierungstrend im σ -Bindungsbereich (deutliche Abnahme der Polarisierung entlang $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$) findet man im π -Bindungsbereich einen wesentlich schwächeren Trend (in dieselbe Richtung).

Diese Delokalisation der π -Bindung im NBO-Bild wird durch die Wechselwirkung der "out-of-plane p-lone pairs" mit den $\pi^*(\text{B-Y})$ -Orbitalen beschrieben (Tabelle 29). Zusätzlich wird Elektronendichte von den Halogenatomen durch intramolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung der "in-plane p-lone pairs" der Halogenatome in das antibindende σ^* -System zurückgegeben (11 – 15 kcal mol⁻¹, Tabelle 29, Abb. 36a).

Das NBO-Lewis-Bild für PX_3 -Systeme entspricht drei σ -Bindungen und einem am Phosphoratom lokalisierten lone pair. Die P-X-Bindungspolarisation wächst von I nach Cl an (s. $\epsilon(\text{P}) = 2.06$).³⁶

$\varphi(\sigma\text{-Bindung}) =$	c_P	\cdot	h_P	$+$	c_X	\cdot	h_X
Y = Cl:	0.56		$\approx sp^{9.36}$		0.83		$\approx sp^{4.92}$
Br:	0.60		$\approx sp^{10.18}$		0.80		$\approx sp^{6.84}$
I:	0.67		$\approx sp^{11.23}$		0.74		$\approx sp^{9.35}$

Die Untersuchung der Hybrid-Orbitale am P- und X-Atom zeigt: Je schwerer das Halogenatom, desto größer wird der Beitrag der p-Funktionen in den Hybridorbitalen aller Verbindungen. Deswegen wurde der größte Betrag des s-Charakters der freien Elektronenpaare (Cl: 72%, $sp^{0.38}$; Br: 74%, $sp^{0.35}$; I: 83 % $sp^{0.32}$) für PI_3 gefunden. Das "s-type-lone pair" von PX_3 agiert als Donororbital, wenn sich ein BY_3 -Molekül nähert.

Tabelle 29 NPA-Ladungen [e], P-B-Bindungsordnung (BO) und intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkung [kcal mol⁻¹] auf MP2-Niveau^a

	B	Y	P	X	$q_{\alpha}(\text{P})^e$	$q_{\alpha}(\text{X})^e$	$q_{\alpha}(\text{B})^e$	$q_{\alpha}(\text{Y})^e$	$q_{\alpha}(\text{tot})^f$	P-B BO	LP(Y)→σ*(BY) ^b	LP(Y)→π*(BY) ^c
									PX ₃ →BY ₃	[kcal mol ⁻¹]	[kcal mol ⁻¹]	
BCl ₃	+0.50	-0.17	-	-	-	-	-	-	-	-	14.66	51.43
BBr ₃	+0.15	-0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	14.41	48.75
BI ₃	-0.30	+0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	11.65	42.41
PCl ₃	-	-	+0.97	-0.32	-	-	-	-	-	-	-	-
PBr ₃	-	-	+0.64	-0.21	-	-	-	-	-	-	-	-
PI ₃	-	-	+0.16	-0.05	-	-	-	-	-	-	-	LP(Y)→σ*(BZ) ^d
I ₃ P·BI ₃	-0.73	+0.03	+0.32	+0.11	-0.16	-0.16	0.43	0.07	0.64	0.71	8.53	7.43
Br ₃ P·BI ₃	-0.76	+0.04	+0.86	-0.07	-0.22	-0.14	0.46	0.06	0.65	0.73	8.49	7.19
Cl ₃ P·BI ₃	-0.79	+0.04	+1.27	-0.20	-0.30	-0.12	0.48	0.06	0.67	0.76	8.44	6.88
I ₃ P·BBBr ₃	-0.30	-0.11	+0.32	+0.11	-0.16	-0.16	0.45	0.06	0.63	0.65	11.98	11.18
Br ₃ P·BBBr ₃	-0.32	-0.11	+0.86	-0.07	-0.22	-0.14	0.47	0.06	0.64	0.66	11.99	10.84
Cl ₃ P·BBBr ₃	-0.34	-0.11	+1.27	-0.20	-0.30	-0.12	0.49	0.06	0.66	0.66	11.95	10.37
I ₃ P·BCl ₃	0.07	-0.22	-0.30	0.10	-0.14	-0.15	0.43	0.05	0.60	0.59	13.17	14.54
Br ₃ P·BCl ₃	0.04	-0.22	+0.85	-0.08	-0.21	-0.13	0.46	0.05	0.61	0.57	13.21	14.17
Cl ₃ P·BCl ₃	0.02	-0.22	+1.25	-0.21	-0.28	-0.11	0.48	0.05	0.63	0.60	13.19	13.58

^a MP2 / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6; ^b beschreibt die "in-plane"-π-Wechselwirkung im BY₃-Fragment (Fig. 35a); ^c beschreibt die "out-of-plane"-π-Bindungsdelokalisation in den Fragmenten; ^d beschreibt die Delokalisation der "p-lone pairs" (π-Bindungscharakter) in den Addukten mit Z = Y oder P (Fig. 35b); ^e Zu- bzw. Abnahme der Ladung bei der Adduktbildung [Aufnahme (positives Vorzeichen) bzw. Abgabe (negatives Vorzeichen) von Elektronendichte]; ^f Gesamtladungsstransfer vom Donor PX₃ zum Acceptor BY₃.

Die NBO-Analyse zeigt, daß die P-B- σ -Bindungen stark polarisierte Bindungen mit NLMO/NPA-Bindungsordnungen zwischen 0.57 und 0.76 (Tabelle 29) repräsentieren. Diese P-B- σ -Bindungorbitale werden aus $sp^{3.37} - sp^{4.35}$ -Hybridorbitalen am Bor (großer Anteil an p-Funktionen) und $sp^{1.36} - sp^{1.45}$ -Hybridorbitale am Phosphor (großer Anteil an s-Funktionen) gebildet. Die stark polarisierten σ -Bindung sind nur zu 34 – 41 % am Boratom lokalisiert. Der p-Anteil des Bor- sp^λ -Hybrids wächst für X entlang $Cl < Br < I$ und nimmt für Y entlang $Cl > Br > I$ ab.

$$\begin{array}{l} \varphi(\sigma\text{-BP}, X_3\text{P}\cdot\text{BI}_3) = \quad c_P \quad \cdot \quad h_P \quad + \quad c_B \quad \cdot \quad h_B \\ Y = \text{Cl}: \quad \quad \quad 0.77 \quad \quad \approx sp^{1.43} \quad \quad \quad 0.64 \quad \quad \approx sp^{3.37} \\ \quad \quad \quad \text{Br}: \quad \quad \quad 0.78 \quad \quad \approx sp^{1.41} \quad \quad \quad 0.63 \quad \quad \approx sp^{3.43} \\ \quad \quad \quad \text{I}: \quad \quad \quad 0.78 \quad \quad \approx sp^{1.36} \quad \quad \quad 0.62 \quad \quad \approx sp^{3.47} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \varphi(\sigma\text{-BP}, X_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3) = \quad c_P \quad \cdot \quad h_P \quad + \quad c_B \quad \cdot \quad h_B \\ Y = \text{Cl}: \quad \quad \quad 0.78 \quad \quad \approx sp^{1.45} \quad \quad \quad 0.62 \quad \quad \approx sp^{3.85} \\ \quad \quad \quad \text{Br}: \quad \quad \quad 0.79 \quad \quad \approx sp^{1.42} \quad \quad \quad 0.61 \quad \quad \approx sp^{3.92} \\ \quad \quad \quad \text{I}: \quad \quad \quad 0.80 \quad \quad \approx sp^{1.38} \quad \quad \quad 0.61 \quad \quad \approx sp^{3.95} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \varphi(\sigma\text{-BP}, X_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3) = \quad c_P \quad \cdot \quad h_P \quad + \quad c_B \quad \cdot \quad h_B \\ Y = \text{Cl}: \quad \quad \quad 0.80 \quad \quad \approx sp^{1.44} \quad \quad \quad 0.60 \quad \quad \approx sp^{4.25} \\ \quad \quad \quad \text{Br}: \quad \quad \quad 0.81 \quad \quad \approx sp^{1.42} \quad \quad \quad 0.59 \quad \quad \approx sp^{4.34} \\ \quad \quad \quad \text{I}: \quad \quad \quad 0.81 \quad \quad \approx sp^{1.37} \quad \quad \quad 0.58 \quad \quad \approx sp^{4.35} \end{array}$$

Bei der Komplexbildung steigt der s-Charakter der P-X-Bindung für das Phosphoratom von 8 – 10 % in den PX_3 -Monomeren dramatisch auf *ca.* 41 % in den Addukten. Dieser Effekt ist besonders bedeutend für die Interpretation der ^{31}P -NMR-Verschiebungen (s. 3.5.4.1), da der Schweratomeffekt am vierfach-koordinierten Phosphor in den $X_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$ -Komplexen umso mehr zunimmt, je größerer der s-Charakter der P-X-Bindung ist.

Die Untersuchung der intramolekularen Donor-Acceptor-Wechselwirkungen ergab nur schwache nichtkovalente Bindungsanteile für alle $X_3P \cdot BY_3$. Diese intramolekularen Donor-Acceptor-Wechselwirkungen sind analog den Wechselwirkungen, die für die BY_3 -Monomere beschrieben wurden (Abb. 36). Die stärksten Donor-Acceptor-Wechselwirkungen (7 – 15 kcal mol⁻¹, Tabelle 29) können als Wechselwirkungen der "p-type-lone pairs", die an den Y-Atomen lokalisiert sind, mit dem antibindenden B-Z- σ -System ($Z = Y_{\text{benachbart}}$, P) beschrieben werden. Diese Wechselwirkung bringt kleine B-Z- π -Bindungsanteile ein und schwächt die B-Z- σ -Bindung. Die Wechselwirkung nimmt von den BCl_3 - zu den BI_3 -Addukten ab und für X entlang $Cl < Br < I$ zu. Dies kann durch diffusere freie p-Elektronenpaare in den durch Schweratome substituierten Addukten erklärt werden. Bestmögliche Überlappung wird erreicht, wenn Donor- und Acceptororbitale die gleiche Hauptquantenzahl besitzen bzw. sich nicht groß unterscheiden. In Übereinstimmung mit dieser Tatsache, vergrößert sich die P-B-Bindungsordnung und der Ladungstransfer mit einer gleichzeitig abnehmenden (destabilisierenden) intramolekularen Donor-Acceptor-Wechselwirkung (Tabelle 29).

Abb. 36 p-LP (Y) \rightarrow $\sigma^*(B-Y)$ intramolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung in BY_3 (a) und p-LP (Y) \rightarrow $\sigma^*(B-Z)$ intramolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung in $X_3P \cdot BY_3$ (b).



Der Gesamtladungstransfer, q_{ct} , in diesen Donor-Acceptor-Komplexen liegt im Bereich zwischen 0.60 ($I_3P \cdot BCl_3$) und 0.67 ($Cl_3P \cdot BI_3$) Elektronen. Interessanterweise stammt eine beträchtliche Menge an Elektronendichte von den X-Atomen des PX_3 -Donors. Die Größe des Ladungstransfers, q_{ct} , steigt von den PI_3 - zu den PCl_3 -Addukten an (Tabelle 29). Es besteht keine direkte Wechselbeziehung zwischen den ^{31}P -NMR-Verschiebungen, welche vielmehr auf Schweratomeffekte zurückzuführen sind, und dem Ladungstransfer. Außerdem zeigten theoretische Untersuchungen über NMR-chemische Verschiebungen, daß der chemische *Shift* vielmehr durch die Topologie der Elektronendichtebeiträge des Atom als durch seine

Partiellladung bestimmt wird.⁹⁰ Aus Tabelle 29 ist zu entnehmen, daß vom PX_3 -Donor 55 bis 75 % der übertragenden Elektronendichte von den Halogenatomen X stammt und daß in den Acceptorverbindungen 16 bis 33 % an Donorelektronendichte durch die Y-Liganden erhalten wird.

Die Ergebnisse der NBO-Analyse deuten darauf hin, daß die Phosphin-Komplexe einen stärkeren Ladungstransfer als ihre Ammonium-Homologen zeigen, obwohl die negative Ladung am Stickstoff viel höher ist als die am Phosphor in PH_3 . *Frenking et al.* wiesen darauf hin, daß die absolute und die relative Lewis-Acidität von der Natur der Lewis-Base abhängt, welche als Bindungspartner für den Donor-Acceptor-Komplex zur Verfügung steht. Beispielsweise bildet BCl_3 mit den stärkeren Lewis-Basen NH_3 und NMe_3 stärker gebundene Komplexe als BF_3 , während die schwachen Lewis-Basen CO und MeCN stärkere Bindungen mit BF_3 bilden, als mit BCl_3 .⁷¹

3.5.7 Thermodynamik und Stabilität

Wenn sich ein PX_3 -Donormolekül einem BY_3 -Acceptor nähert, können zwei verschiedene mögliche Strukturen im Addukt vorliegen: eine ekliptische und eine gestaffelte Konformation. Die erste Möglichkeit repräsentiert einen Übergangszustand für die interne Rotation, die letztere ein echtes Minimum. Der Energieunterschied zwischen den zwei Konformationen ist sehr klein und stellt die Ligandenrotationsbarriere dar. Für alle untersuchten Verbindungen wurden Adduktstrukturen gefunden, die ein echtes Minimum auf MP2-Niveau darstellen. Auf B3LYP-Niveau führte die Optimierung von $X_3P \cdot BCl_3$ jedoch zu den getrennten Molekülen PX_3 und BCl_3 . Unter Zuhilfenahme eines größeren Basissatzes [z.B. 6-311G(2d)] konnten jedoch stabile Minima für $X_3P \cdot BCl_3$ gefunden werden.* Die Energiepotentiale auf MP2-Niveau für die Annäherung der PX_3 -Donormoleküle sind in Abb. 37a – c dargestellt. Diese Potentiale sind sehr flach und zeigen sehr kleine Aktivierungsbarrieren zur Komplexbildung, wohingegen die Dissoziationsbarrieren größer sind und entlang der $BCl_3^- < BBr_3^- < BI_3^-$ -Addukte zunehmen. Es konnten nicht alle Übergangszustände zur Dissoziation gefunden werden (Tabelle 30), besonders die der BI_3 -Addukte, bei denen die Barrieren beinahe zu verschwinden scheinen. Die Variation der X-Liganden in PX_3 ist weniger bedeutend. In

* All-Elektronen-Basissatz auf (a) B3LYP: 6-31G(d): Dissoziation, 6-311G(2d) 2.173 und 6-311+G(3df) 2.114 Å für die P-B-Bindung; (b) MP2: 6-31G(d): 2.038 und 6-311G(2d) 2.018 Å.

diesem Falle besitzen die Aktivierungsbarrieren ähnliche Werte. Sowohl die Nullpunkts-Korrektur, als auch die thermische Korrektur, wie auch die Reaktionsentropie senken die Aktivierungsbarriere (Tabelle 30).

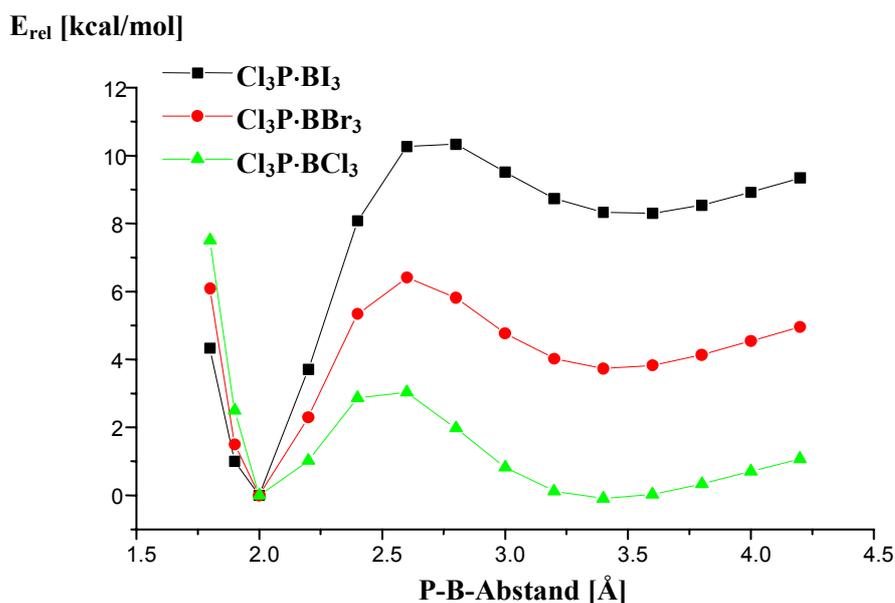
Tabelle 30 Aktivierungsenergien ($E_a(E_0)$), Aktivierungsenthalpien ($\Delta_{\text{diss}}H^\ddagger(298)$) und freie Aktivierungsenthalpien ($\Delta_{\text{diss}}G^\ddagger(298)$) [kcal mol⁻¹]* auf MP2-Niveau^a

	$E_a(E_0)$	$\Delta_{\text{diss}}H^\ddagger(298)$	$\Delta_{\text{diss}}G^\ddagger(298)$
$\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3^{**}$	–	–	–
$\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3^{**}$	–	–	–
$\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$	10.62	9.61	7.69
$\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3^{**}$	–	–	–
$\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$	6.28	5.48	3.86
$\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$	6.41	5.50	3.85
$\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$	3.44	2.80	1.62
$\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$	3.29	2.57	1.39
$\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$	3.31	2.51	1.31

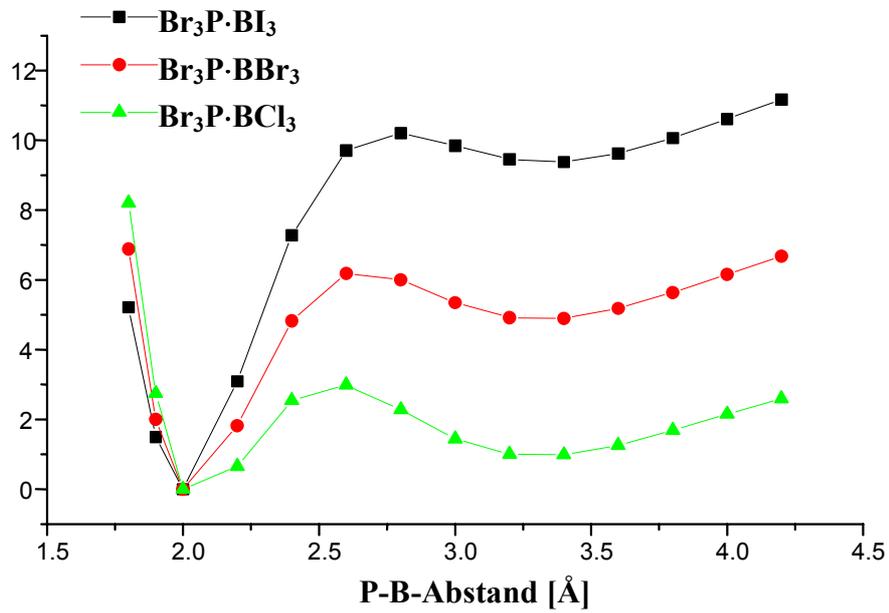
^a MP2 / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6; * # = Aktivierter Komplex (Übergangszustand) zur Dissoziation; ** es konnte kein Übergangszustand lokalisiert werden.

Abb. 37 Energieprofile der PCl_3 - (a), PBr_3 - (b) und PI_3 -Addukte (c) entlang des P-B-Abstandes auf MP2-Niveau.

(a)



(b)

 E_{rel} [kcal/mol]

(c)

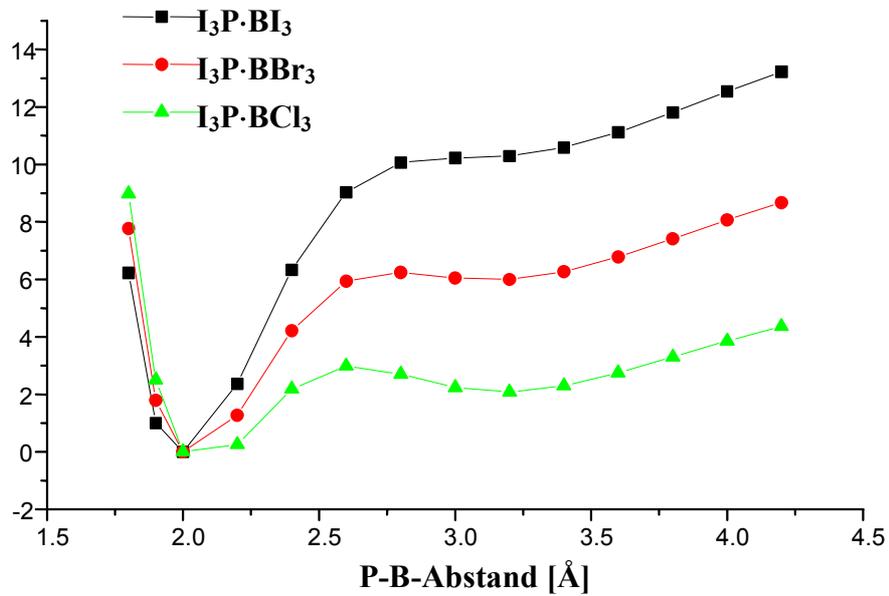
 E_{rel} [kcal/mol]

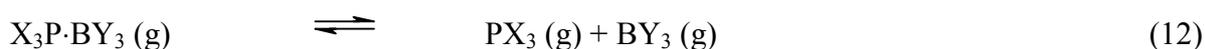
Tabelle 31 Gesamtenergien (E_{tot}), elektronischer Zustand und Nullpunktsschwingungsenergien (ZPE)^a

	E_{tot}		Elektron. Zustand	ZPE		$\Delta_{(\text{Gl. 12})}H^{\text{diss}}(\text{298})$		$\Delta_{(\text{Gl. 12})}G^{\text{diss}}(\text{298})$	
	[a. u.]			[kcal mol ⁻¹]		[kcal mol ⁻¹]		[kcal mol ⁻¹]	
	B3LYP	MP2		B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
BI₃	-59.137598	-58.635043	¹ A ₁	2.97	3.07	-	-	-	-
BBr₃	-65.099012	-64.627830	¹ A ₁	3.67	3.84	-	-	-	-
BCl₃	-70.003242	-69.581965	¹ A ₁	4.79	4.92	-	-	-	-
PI₃	-375.622778	-374.680014	¹ A ₁	1.67	1.78	-	-	-	-
PBr₃	-381.560410	-380.649558	¹ A ₁	2.13	2.30	-	-	-	-
PCl₃	-386.446162	-385.587428	¹ A ₁	2.93	3.14	-	-	-	-
I₃P·BI₃	-434.754497	-433.342193	¹ A ₁	5.13	5.66	-4.80	+15.75	-17.13	+2.80
Br₃P·BI₃	-440.690739	-439.326866	¹ A ₁	5.74	6.36	-5.74	+13.00	-18.05	+0.12
Cl₃P·BI₃	-445.575989	-444.273579	¹ A ₁	6.90	7.49	-6.19	+10.70	-18.63	-2.07
I₃P·BBr₃	-440.712768	-439.307498	¹ A ₁	5.71	6.33	-6.66	+10.77	-18.51	-1.83
Br₃P·BBr₃	-446.648893	-445.292343	¹ A ₁	6.30	7.01	-7.66	+8.14	-19.47	-4.39
Cl₃P·BBr₃	-451.533914	-450.239420	¹ A ₁	7.44	8.10	-8.26	+5.92	-20.26	-6.51
I₃P·BCl₃^b	-	-444.273579	¹ A ₁	-	7.40	-	+6.25	-	-5.60
Br₃P·BCl₃^b	-	-450.239420	¹ A ₁	-	8.05	-	+3.85	-	-7.90
Cl₃P·BCl₃^b	-	-455.174207	¹ A ₁	-	9.10	-	+1.81	-	-9.84

^a B3LYP / 6-31G(d) bzw. MP2 / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6; ^b auf B3LYP-Niveau wurde für X₃P·BCl₃ (X = Cl, Br, I) kein Minimum gefunden.

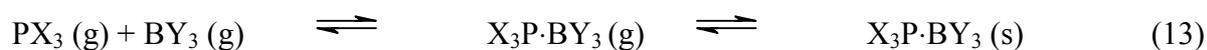
Die Gesamt- und Nullpunktsschwingungsenergien aller Monomere und Minimum-Adduktstrukturen und ihre Dissoziationsenergien sind in Tabelle 31 aufgeführt.

Auf MP2-Niveau repräsentieren diese Adduktbildungen exotherme Reaktionen in der Gasphase (Tabelle 31, Gleichung 12), da die Dissoziationsenthalpie $\Delta_{(\text{Gl.12})}H^{\text{diss}}$ positiv ist, wohingegen diese Reaktionen auf B3LYP-Niveau endotherm sind. Zusätzlich hat die Reaktionsentropie einen destabilisierenden Einfluß auf die Komplexbildung (Tabelle 31).



Im Festkörper spielt die Gitterenergie eine wichtige Rolle, um diese Addukte zu stabilisieren und muß daher berücksichtigt werden. Für chemisch ähnliche Verbindungen liegt die

Gitterenergie im Bereich von $25 \pm 5 \text{ kcal mol}^{-1}$ und erklärt somit die thermodynamische Stabilität der $X_3P \cdot BY_3$ -Addukte im Festkörper bezüglich Gleichung 13.¹⁰³



Daher ist es anzunehmen, daß die Bildung der festen Addukt-Komplexe $X_3P \cdot BY_3 (s)$ leicht exergonische Reaktionen darstellen, obwohl die meisten Addukte in der Gasphase thermodynamisch nicht stabil sind (Tabelle 31).

Der Vergleich der berechneten Bindungsdissoziationsenergien der Phosphor-Komplexe mit den von *Frenking et al.* berichteten Wasser-Komplexen zeigt,¹⁰² daß sowohl für die Wasser-Komplexe (BCl_3 : 9.5; BBr_3 : 9.3; BI_3 : 9.8 kcal mol^{-1} ; MP2/VTZ+D+P¹⁰²) wie auch für BY_3 -Addukte ($Y = Cl, Br, I$; Tabelle 31) positive Bindungsdissoziationsenergien gefunden wurde. Im Gegensatz zu den Wasser-Komplexen zeigt sich hier jedoch ein eindeutiger Trend: je schwerer das Halogenatom, desto größer die Dissoziationsenergie.

Die freie Dissoziationsenthalpie sinkt für X entlang $I < Br < Cl$, wobei $Cl_3P \cdot BCl_3 (g)$, in Übereinstimmung mit den experimentellen Untersuchungen, den thermodynamisch instabilsten aller $X_3P \cdot BY_3$ -Komplexe darstellt.

Es konnte keine direkte Korrelation zwischen dem *Charge-Transfer* und der Bindungsdissoziationsenergie gefunden werden. Dies läßt sich teilweise auf die bedeutende Rolle der terminalen Atome in den Addukt-Komplexen zurückführen. Die oft diskutierte lineare Korrelation zwischen ΔH^{diss} und q_{ct} entstammt einem Modell, welches nur den Ladungstransfer zwischen Donor- und Acceptorzentren berücksichtigt und den Effekt der Ladungsumverteilung vernachlässigt.¹⁰⁴

Hinsichtlich des Halogenaustauschs zwischen der PX_3 - und der BY_3 -Einheit, sind nur die Komplexe thermodynamisch stabil, in denen $Y = X$ ist oder das Halogenatom X schwererer als Y ist. Dies konnte auch experimentell durch Raman- und ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie bestätigt werden.⁷² $Br_3P \cdot BI_3$ und alle PCl_3 -Komplexe zersetzen sich unter Halogenaustausch. Im Falle der BCl_3 -Addukte konnten nur BCl_3 und PX_3 in den Reaktionsmischungen gefunden werden (Tabelle 32, Gleichung 14).

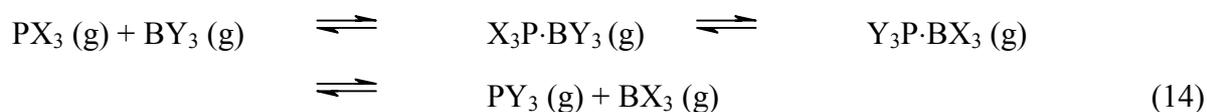


Tabelle 32 Freie Enthalpie und Energie der Reaktion des Halogenaustauschs [kcal mol^{-1}] auf MP2-Niveau^a

Reaktion	$\Delta H(298)$	$\Delta G(298)$
$\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{BCl}_3 (\text{g}) + \text{PI}_3 (\text{g})$	-19.8	-20.6
$\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3 (\text{g})$	-12.1	-12.5
$\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{BCl}_3 (\text{g}) + \text{PBr}_3 (\text{g})$	-7.9	-8.2

^a MP2 / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6.

3.5.8 Zusammenfassung

Die Strukturen und Normalschwingungen der Phosphor-Halogen-Bor-Halogen-Komplexe $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$, $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$, $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$, $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$, $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ wurden berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen. Die Bindungslängen und Bindungswinkel der Kristallstrukturen von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Strukturen. Die Zuordnung der Schwingungen der Raman- und IR-Spektren erfolgte mit Hilfe der berechneten Schwingungsdaten.

Sowohl quantenchemische Berechnungen wie auch temperaturabhängig gemessene Ramanspektren und zeitabhängig gemessene ^{31}P -MAS-NMR-Spektren zeigen, daß kein Halogenaustausch in $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$ auftritt, so lange X schwerer ist als Y (z.B. in $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$). Wenn jedoch Y schwerer als X ist (z.B. in $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$) findet ein Halogenaustausch statt.

Die ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der Addukte $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$, $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$, $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ zeigen eine auf Schweratomeffekte zurückzuführende ansteigende Hochfeldverschiebung für die $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$ -Komplexe in der Reihe $\text{X} = \text{Br} < \text{I}$ und $\text{Y} = \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ stellt das erste Beispiel für ^{31}P - $^{79,81}\text{Br}$ -dipolare Koppungseffekte zweiter Ordnung dar.

Alle P-B-Bindungslängen sind wegen der destabilisierenden Donor-Acceptor-Wechselwirkungen verhältnismäßig lang. Der ansteigende s-Charakter der P-X-Bindung in den Komplexen führt zu einer Aufweitung der X-P-X-Winkel.

Auf MP2-Niveau konnten für alle Addukte $X_3P \cdot BY_3$ ($X = Cl, Br, I$) stabile Minima gefunden werden. Die Strukturoptimierung auf B3LYP-Niveau zeigt jedoch nur bei größeren Basissätzen stabile Minima für die BCl_3 -Komplexe.

Die NBO-Analysen zeigen, daß die Bindung zwischen Bor und Phosphor im wesentlichen σ -Charakter hat. Kleine Anteile von B-Y- π -Bindungen destabilisieren die Phosphor-Bor-Bindung.

Der Vergleich zwischen BCl_3 -, BBr_3 - und BI_3 -Addukten zeigt, daß die BI_3 -Komplexe kürzere Donor-Acceptor-Bindungslängen besitzen, thermodynamisch und kinetisch stabiler sind als die BBr_3 - und BCl_3 -Komplexe und eine größere Ladungsübertragung wie auch eine kleinere destabilisierende intermolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung darstellen.

3.6 Phosphin-Halogenoboran-Komplexe -Komplexe $R_3P \cdot BY_3$ (R = Alkyl; Y = Cl, Br, I)

3.6.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

Die molekularen Strukturen der Phosphor-Bor-Donor-Acceptor-Komplexe $Me_3P \cdot BX_3$ (X = Cl, Br, I) konnten in früheren Arbeiten sowohl durch Röntgenstrukturaufklärung als auch durch Gasphasenelektronenbeugung eindeutig bestimmt werden.^{61,105}

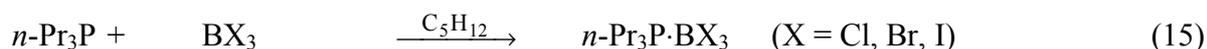
Die für R_3P von Fluor nach Iod ansteigende Lewis-Acidität des Acceptormoleküls BX_3 (X = F, Cl, Br, I) führt zur steigenden Stabilität der Komplexe mit gleichzeitiger Abnahme der P-B-Abstände in der Reihenfolge $Me_3P \cdot BF_3 < Me_3P \cdot BCl_3 < Me_3P \cdot BBr_3 < Me_3P \cdot BI_3$. Da die Donorfähigkeiten von Alkylphosphinen durch den positiven induktiven Effekt der Alkylgruppen bedeutend höher ist als die der Phosphortrihalogenide PX_3 (X = Cl, Br, I), sind die Komplexe $R_3P \cdot BX_3$ (X = Cl, Br, I) im Gegensatz zu $X_3P \cdot BY_3$ (X = Cl, Br, I; Y = Cl, Br) in Lösung und in der Gasphase stabil. $Me_3P \cdot BF_3$ führt jedoch in Lösung zur Dissoziation in Me_3P und BF_3 .⁶¹

Durch DFT-Berechnungen wurde (a) der Einfluß der Acceptoren auf die Donor-Acceptor-Bindungsstärke und (b) der Elektronentransfer, (c) die thermodynamische wie auch (d) die strukturellen Unterschiede aller möglichen Phosphin-Boran-Komplexe $Me_3P \cdot BX_3$ (X = Cl, Br, I) untersucht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Phosphin-Boran-Komplexe $n\text{-Pr}_3P \cdot BX_3$ (X = Cl, Br, I) synthetisiert und durch Raman-, IR- und multinukleare NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im Vergleich mit den Ergebnissen der DFT-Berechnungen für $Me_3P \cdot BX_3$, wurden die für $n\text{-Pr}_3P \cdot BX_3$ experimentell erhaltenen Schwingungsspektren diskutiert. Die Molekülstruktur von $n\text{-Pr}_3P \cdot BBr_3$ wurde durch Röntgenstrukturaufklärung am Einkristall eindeutig bestimmt.⁷⁴

3.6.2 Darstellung der Addukte $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$)

Die Lewis-Säure-Base-Komplexe $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) wurden durch die Reaktion von einem Äquivalent Tri-*n*-propylphosphin mit einem Äquivalent Bortrihalogenid in Pentan, Gleichungen 15, Reaktion 23 – 25 (s. 5.4.23 – 5.4.25), dargestellt.



Im Gegensatz zu den korrespondierenden Phosphor-Halogen-Bor-Halogen-Komplexen $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I; Y = Br, I}$) dissoziieren die Alkylphosphin-Borhalogenid-Addukte $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) nicht in Lösung und sind in Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 , CH_3CN , Toluol oder Benzol gut löslich.

3.6.3 Strukturen von $\text{R}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($\text{R} = \text{Alkyl; X} = \text{Cl, Br, I}$)

3.6.3.1 Berechnete Strukturen von $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$)

In Tabelle 33 sind die ausgewählten Strukturparameter der auf B3LYP-Niveau (B3LYP / 6-31G(d,p), Details s. Abschnitt 6) optimierten Molekülstrukturen von $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$, Abb. 38) im Vergleich mit den durch Röntgenstrukturanalyse und Gasphasenelektronenbeugung ermittelten Strukturdaten aufgeführt. Alle Addukte besitzen C_{3v} -Symmetrie mit einer gestaffelten ("staggered") Orientierung der BX_3 - und Me_3P -Fragmente. Alle Strukturparameter stimmen verhältnismäßig gut mit den experimentellen Werten für $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) überein.

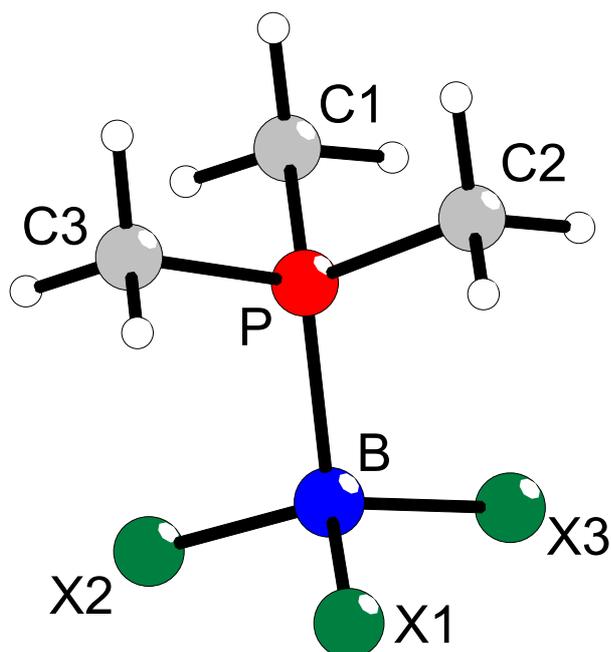
Die Bindungswinkel und -längen der B-X- und P-C-Bindungen variieren in allen Addukten nur geringfügig. Jedoch unterscheiden sich die Phosphor-Bor-Abstände erheblich. Der für $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ berechnete Phosphor-Bor-Abstand nimmt in der Reihenfolge $X = \text{Cl}$ (1.991 Å) > Br (1.977 Å) > I (1.968 Å) ab. Je schwerer X, desto kleiner ist der Anteil der destabilisierenden Wechselwirkung von $\text{LP}(\text{X}) \rightarrow \sigma^*(\text{BP})$. Daher hat der BI_3 -Komplex einen kürzeren P-B-Abstand als die BBr_3 - und BCl_3 -Komplexe. Die berechneten B-X-Bindungslängen nehmen bei der Koordination deutlich zu (vgl. 3.5.3.1).

Durch die Bildung der Donor-Acceptor-Bindung resultiert, verglichen mit nichtkoordiniertem Trimethylphosphin (vgl. isoliertes Tri-*n*-propylphosphin: B3LYP: \angle (C-P-C) = 99.4°; d (P-C) = 1.866 Å; Kristallstruktur: \angle (C-P-C) = 98.6(3); d (P-C) = 1.846(3) Å¹⁰⁶), eine Verkürzung der P-C-Bindungen und eine Öffnung der C-P-C-Winkel.

Tabelle 33 Theoretische (B3LYP^a) und experimentelle Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für Me₃P·BX₃ (X = Cl, Br, I)

Me ₃ P·BCl ₃	Berechnung	Röntgenstrukturanalyse ^b	Elektronenbeugung ^c
P-B	1.991	1.957(5)	1.94(2)
B-Cl	1.866	1.850(3), 1.866(5)	1.851(7)
P-C	1.828	1.822(4), 1.807(6)	1.80(1)
Cl-B-Cl	112.3	110.9(2), 111.8(2)	109.4(4)
C-P-C	107.0	108.0(2), 107.8(3)	109.3(3)
Cl-B-P	106.4	108.0(2), 107.0(2)	
C-P-B	111.9	111.3(2), 110.3(2)	
Me ₃ P·BBr ₃	Berechnung	Röntgenstrukturanalyse ^b	Elektronenbeugung ^d
P-B	1.977	1.924(5)	1.95(1)
B-Br	2.028	2.025(6), 2.02(1)	2.010(9)
P-C	1.828	1.83(1), 1.806(8)	1.81(1)
Br-B-Br	112.1	110.6(4), 110.0(5)	111.7(7)
C-P-C	106.8	107.2(4), 107.3(7)	108.0(7)
Br-B-P	106.7	108.9(4), 107.8(5)	
C-P-B	112.1	111.8(3), 111.3(5)	
Me ₃ P·BI ₃	Berechnung	Röntgenstrukturanalyse ^b	Elektronenbeugung ^e
P-B	1.968	1.92(2)	1.95(1)
B-I	2.270	2.237(9), 2.27(2)	2.25(1)
P-C	1.830	1.85(1), 1.84(2)	1.85(1)
I-B-I	111.9	110.6(5), 110.9(6)	110.7(6)
C-P-C	106.2	107.6(5), 108.1(8)	107.8(3)
I-B-P	106.9	108.9(5), 106.6(7)	
C-P-B	112.6	111.4(4), 110.3(8)	

^a B3LYP / 6-31G(d,p), Details s. Abschnitt 6; ^b s. Lit. 61; ^c s. Lit. 105a; ^d s. Lit. 105b; ^e s. Lit. 105c.

Abb. 38 Berechnete Molekülstruktur von $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

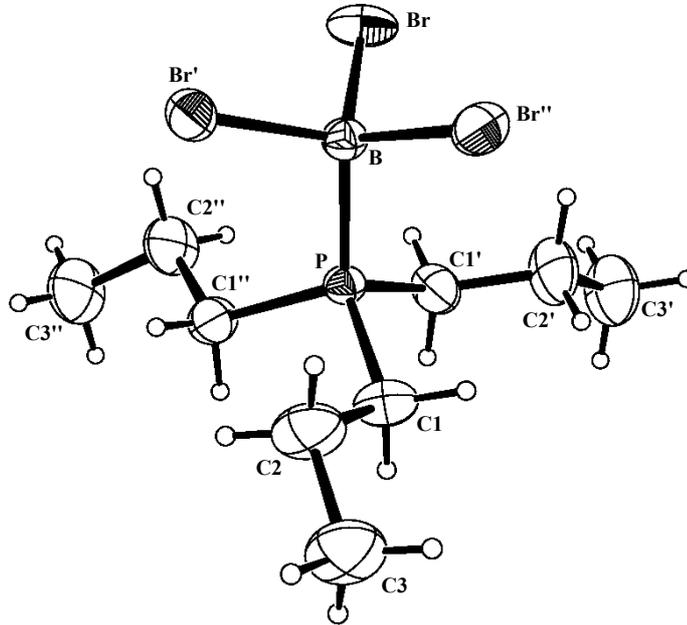
3.6.3.2 Kristallstruktur von $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$

$n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ (Abb. 39 und 40, Tabelle 34) kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}c1$ mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Die Kristallstruktur bestätigt die Bildung einer dativen P-B-Bindung mit einer Bindungslänge von 1.95(1) Å, welche zwar nicht so lang ist wie in den verwandten Komplexen $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ (1.99(1) Å⁶³) und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ (2.00(2) Å⁶²), aber deutlich länger als in $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ (Röntgenstrukturanalyse: 1.92(1) Å;⁶¹ Gaselektronenbeugung: 1.95(1) Å^{105b}).

Tabelle 34 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$
(Symmetriecode: ' = 1 -y, x -y, z, " = 1 -x+y, 1 -x, z)

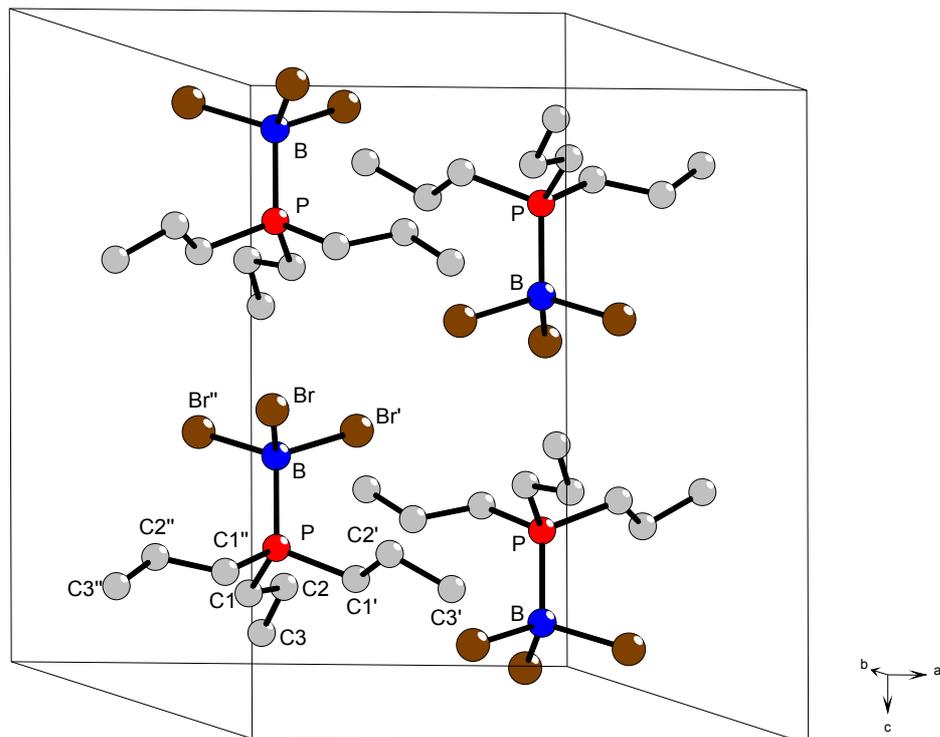
P-B	1.95(1)	C1-P-C1'	105.7(2)
P-C1	1.816(6)	Br-B-Br'	109.7(3)
C1-C2	1.476(9)	Br-B-P	109.2(3)
C2-C3	1.512(9)	C1-P-B	113.0(2)
B-Br	2.009(3)	C2-C1-P	118.3(5)
C1-H1A	0.99	C1-C2-C3	113.5(6)
C2-H2A	0.99		
C3-H3A	0.98		

Abb. 39 Molekülstruktur von $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ (Symmetriecode: $' = 1 -y, x -y, z,$
 $'' = 1 -x+y, 1 -x, z).$ ^a



^a Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 50 %.

Abb. 40 Darstellung der Elementarzelle von $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$.



^a Wasserstoffatome sind übersichtlichkeitshalber nicht gezeichnet.

Die Molekülstruktur von $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ besitzt C_{3v} -Symmetrie. Die Orientierung der BBr_3 - und PC_3 -Fragmente zeigen allerdings eine starke Abweichung von der gestaffelten ("staggered") Konformation (Torsionswinkel von 60°) mit einem Br-B-P-C -Torsionswinkel von $36.8(3)^\circ$, was wahrscheinlich auf den sterischen Effekt der n -Propylgruppen zurückzuführen ist. Während die Kristallstrukturen der verwandten Phosphin-Borane $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$, $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) geringfügig verzerrte BX_3 - und PR_3 -Einheiten ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Me, Ph}$) vorweisen, sind in $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ alle P-C - ($1.816(6) \text{ \AA}$) und B-Br - ($2.009(3) \text{ \AA}$) Bindungslängen, in Übereinstimmung mit echter C_3 -Symmetrie, exakt gleich lang.

Die Donorkapazität von n -Propylphosphin ist erheblich größer als die Lewis-Basizität der Phosphortrihalogenide PX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) und führt in $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ zu deutlich kürzeren P-B -Bindungslängen als in $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ ($2.01(2) \text{ \AA}$) und $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ ($2.01(1) \text{ \AA}$) (s. 3.5.3.2). Dies kann durch den positiven induktiven Effekt der n -Propylgruppen verursachten größeren *Charge-Transfer* (s. 3.6.6) erklärt werden, während im Falle der Addukte $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$ die Halogenatome die Donorstärke am P-Atom schwächen.

Der π -Bindungscharakter der B-Br -Bindungen ist in $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ geringer als im isolierten Bortribromid. Dadurch verlängern sich die experimentellen B-Br -Bindungslängen ($2.009(3) \text{ \AA}$) in $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ verglichen mit nichtkoordiniertem BBr_3 (Gaselektronenbeugung: $1.893(5) \text{ \AA}$ ⁸⁰) bei der Komplexbildung erheblich. Zusätzlich führt der kleinere π -Bindungscharakter (größere B-Br -Abstände) in den Addukten zu kleineren Br-B-Br -Winkeln. Die Kristallstruktur von $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ zeigt eine nahezu tetraedrische Umgebung ($109.7(3)^\circ$) des Boratoms. Ein gegenläufiger Trend wird für die $n\text{-Pr}_3\text{P}$ -Einheit beobachtet: während die C-P-C -Winkel ($105.7(2)^\circ$) wachsen verkürzen sich die P-C -Abstände ($1.816(6) \text{ \AA}$) bei der Adduktbildung (vgl. isoliertes Tri- n -propylphosphin $\angle (\text{C-P-C}) = 99.8(1)^\circ$ und $102.3(1)^\circ$; $d(\text{P-C}) = 1.853(2) \text{ \AA}$, $1.847(2) \text{ \AA}$ und $1.846(2) \text{ \AA}$).¹⁰⁷

3.6.4 Ergebnisse und Diskussion der NMR Spektren

Die ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) zeigen Signale bei $\delta = -3.7$ ($n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$), -6.7 ($n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$) und -16.8 ppm ($n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$), welche durch die Kopplung mit dem ^{11}B -Kern zu einem 1 : 1 : 1 : 1-Quartett aufgespalten sind (Tabelle 35). Die Phosphor-Bor-Kopplungen sind mit 156 Hz ($n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$), 146 Hz ($n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$) und 128 Hz ($n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$) bedeutend größer als die P-B-Kopplungen in den verwandten Addukten $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$ ($^1J_{\text{P-B}} = 100.7$ Hz), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ ($^1J_{\text{P-B}} = 94.6$ Hz) und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ ($^1J_{\text{P-B}} = 74.8$ Hz).⁶² Dies läßt sich auf die kürzeren P-B-Bindung in $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) als in $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) zurückführen. Bei der Komplexbildung wird für $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($\Delta\delta_{\text{coord}} = +29$ ($n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$), $+24$ ($n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$), $+16$ ($n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$) ppm), verglichen mit der ^{31}P -NMR-Resonanz von Tri-*n*-propylphosphin ($\delta = -33$ ppm¹⁰⁸), eine leichte Tieffeldverschiebung beobachtet. In diesen Komplexen zeigen sich zwei zu den Addukten $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I; Y = Br, I}$) gegenläufige Trends: Der Koordinationss h ift ist im Gegensatz zu $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$ positiv und sinkt mit schwererem Halogenatom am Bor. Dies weist darauf hin, daß die signifikanten Hochfeldverschiebungen von $\Delta\delta_{\text{coord}} = -268$ ppm in $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $\Delta\delta_{\text{coord}} = -278$ ppm in $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ tatsächlich dem Ansteigen des Schweratomeffekts am vierfach-koordinierten Phosphoratom in den Komplexen und einem folglich größerem s-Charakter in den P-I-Bindungen zuzuschreiben sind (vgl. 3.5.4).

Die ^{11}B -NMR-Spektren von $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) zeigen zu 1 : 1-Dubletts aufgespaltenen Signale bei $\delta = 2.1$ ($n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$, $^1J_{\text{B-P}} = 158$ Hz), -15.7 ($n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$, $^1J_{\text{B-P}} = 130$ Hz) und -74.1 ppm ($n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$, $^1J_{\text{B-P}} = 150$ Hz). Die chemischen Verschiebungen der ^{11}B -Resonanzen stehen im Einklang mit den ^{11}B -Resonanzen ähnlicher BX_3 -Komplexe ($X = \text{Cl, Br, I}$)¹⁰⁹ und weisen auf eine vierfach-koordinierte Umgebung des Boratoms hin.

Tabelle 35 ^{31}P - und ^{11}B -NMR-spektroskopischen Daten der Addukte $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$)

	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	J_{PB} [Hz]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	J_{BP} [Hz]
$n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3^a$	-3.7 (q)	156	2.1 (d)	158
$n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3^a$	-6.7 (q)	146	-15.7 (d)	150
$n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3^a$	-16.8 (q)	128	-74.1 (d)	130

^a in C_6D_6 .

3.6.5 Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren

In Tabelle 36 sind für $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ausgewählte experimentell beobachtete Raman- und IR-Frequenzen im Vergleich mit den für $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) berechneten (B3LYP / 6-31G(d,p), Details s. Abschnitt 6) Wellenzahlen aufgeführt.

Zwei starke IR-Absorptionen und zwei schwache Ramanpeaks in den Schwingungsspektren von $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$ (IR: 708 und 691 cm^{-1} ; Raman: 707 und 695 cm^{-1}) und $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ (IR: 639 und 610 cm^{-1} ; Raman: 640 und 616 cm^{-1}) beschreiben die antisymmetrischen Streckschwingungen der BX_3 -Einheit in den Komplexen. Die antisymmetrischen B-I-Valenzschwingungen in $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ kann bei ca. 541 cm^{-1} beobachtet werden.

Die Banden bei ca. 770 cm^{-1} in den Schwingungsspektren (IR, Raman) von $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sind der antisymmetrischen Streckschwingung der PC_3 -Einheit zuzuordnen.

Zwei Schwingungsmodi, die als Kombinationen einer P-B-Valenzschwingung und Streckschwingungen der PC_3 - und BX_3 -Einheiten interpretiert werden können, sind für $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$ bei ca. 733 und 672 cm^{-1} , für $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ bei ca. 704 und 660 cm^{-1} und für $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ bei ca. 700 und 653 cm^{-1} zu beobachten. Vergleichbare Schwingungsmodi liegen für $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ bei 333 und 220 cm^{-1} (s. 3.5.5.1). Die Ergebnisse der Schwingungsdaten zeigen, daß die Schwingungen signifikant zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden, wenn die Alkylgruppen am Phosphor durch Halogensubstituenten ersetzt werden. Ebenso werden die Schwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, je schwererer die am Boratom substituierten Halogenatome sind. Ein ähnlicher Trend konnte für die Kombinationsschwingung der symmetrischen PC_3 - und BX_3 -Einheiten gefunden werden.

Tabelle 36 Experimentell beobachtete Wellenzahlen [cm^{-1}] für $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ (X = Cl, Br, I) im Vergleich mit den berechneten (B3LYP^a) Wellenzahlen für $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ (X = Cl, Br, I)

$\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3^b$ Berechnung	$n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$ Raman	IR	$\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3^b$ Berechnung	$n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ Raman	IR	$\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3^b$ Berechnung	$n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ Raman	IR	Zuordnung
751 (16)	775 (15)	774s	749 (8)	770 (8)	767m	745 (5)	761 (11)	762m	ν_{as} (PC_3)
732 (73)		733s	723 (23)	709 (19)	704s	712 (3)	695 (12)	700s	ν_{as} (PC_3), ν (P-B), ν_s (BX_3) ("umbrella")
708 (172)	707 (11) / 695 (12)	708vs / 691vs	614 (138)	640 (6) / 616 (14)	639s / 610vs	533 (106)	545 (34)	541vs	ν_{as} (BX_3)
636 (40)	671 (15)	672vs	626 (23)	661 (8)	660m	616 (9)		653m	ν_s (PC_3), ν (P-B), ν_s (BX_3)
387 (7)	401 (30)	401s			357m	298 (9)		349m	ν_s (PC_3), ν_s (BX_3)
295 (8)	298 (17)	302w	264 (4)	277 (18)		264 (3)	278 (16)		δ_s (PC_3)

^a B3LYP / 6-31G(d,p), Details s. Abschnitt 6; ^b in Klammern: Symmetrie, IR-Intensität [km mol^{-1}].

3.6.6 NBO-Analyse

Tabelle 37 Berechnete (B3LYP^a) NPA-Ladungen [e], Ladungstransfer (q_{ct}) und P-B-Bindungsordnung (BO)^b

	P	B	X	R	$q_{ct}(\text{R}_3\text{P} \rightarrow \text{BX}_3)$	P-B BO
Me₃P·BCl₃	+1.37	-0.08	-0.23	-0.20	0.76	0.83
Me₃P·BBr₃	+1.38	-0.37	-0.14	-0.20	0.77	0.86
Me₃P·BI₃	+1.38	-0.72	-0.02	-0.20	0.78	0.90
Me₃P	+0.85	-	-	-0.28	-	-

^a B3LYP / 6-31G(d,p), Details s. Abschnitt 6; ^b vgl. Tabelle 29 für BCl₃, BBr₃ und BI₃.

Die berechneten NBO-Analysen der Addukt-Komplexe Me₃P·BX₃ (X = Cl, Br, I) zeigen zum Teil polarisierte Bindungen mit NLMO/NPA-Bindungsordnungen zwischen 0.83 und 0.90 (Tabelle 37). Diese σ -Bindungorbitale sind zusammengesetzt aus sp^{2.45} – sp^{2.91}-Hybridorbitalen am Bor (großer Anteil an p-Funktionen) und sp^{2.26} – sp^{2.28}-Hybridorbitalen am Phosphor (großer Anteil an s-Funktionen). Der p-Anteil des Bor-sp ^{λ} -Hybridorbitals nimmt für X entlang Cl > Br > I ab.

Wie bereits für X₃P·BY₃-Addukte festgestellt, erhöht sich der Ladungstransfer vom Me₃P-Donor entlang des BCl₃ < BBr₃ < BI₃-Addukts. Fast die Hälfte der übertragenden Elektronendichte wird von den Halogenliganden am Boratom aufgenommen.

3.6.7 Thermodynamik und Stabilität

Die Gesamt- und Nullpunktsschwingungsenergien für Me₃P·BX₃ (X = Cl, Br, I) und Me₃P und die molare Enthalpien (ΔH_{298}) und freie Reaktionsenthalpien (ΔG_{298}) für die Adduktbildung von Me₃P·BX₃ sind in Tabelle 38 zusammengefaßt.

Auf B3LYP-Niveau repräsentieren diese Adduktbildungen exotherme Reaktionen in der Gasphase, da die Reaktionsenthalpien (ΔH_{298}) und molaren Reaktionsenthalpien (ΔG_{298}) negativ sind.

ΔH_{298} und ΔG_{298} steigen für X entlang Cl < Br < I, wobei Me₃P·BCl₃ (g) den thermodynamisch instabilsten aller Me₃P·BX₃-Komplexe darstellt. Dies stimmt mit der Annahme überein, daß die Acceptorstärke (Lewis-Acidität) für Bortrihalogenide in der Reihenfolge BF₃ < BCl₃ < BBr₃ < BI₃ steigt.

Tabelle 38 Berechnete (B3LYP^a) Gesamtenergien (E_{tot}), Nullpunktsschwingungsenergien (ZPE), für $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und Me_3P und molare Enthalpien (ΔH_{298}) und freie Reaktionsenthalpien (ΔG_{298}) für die Adduktbildung von $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^b

	$\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$	$\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$	$\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$	Me_3P
Punktgruppe	C_{3v}	C_{3v}	C_{3v}	C_{3v}
E_{tot} [a.u.]	-531.148493	-526.249753	-520.292876	-461.107461
<i>NIMAG</i>	0	0	0	0
ZPE [kcal mol ⁻¹]	77.19	76.30	75.69	70.94
ΔH_{298} [kcal·mol ⁻¹]	-21.98	-25.24	-27.97	-
ΔG_{298} [kcal·mol ⁻¹]	-10.77	-13.76	-16.37	-

^a B3LYP / 6-31G(d,p), Details s. Abschnitt 6; ^b vgl. Tabelle 31 für BCl_3 , BBr_3 und BI_3 .

3.6.8 Zusammenfassung

Die Lewis-Säure-Base-Addukte $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden synthetisiert und durch Raman-, IR- und multinukleare NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Molekülstruktur von $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ konnte durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig bestimmt werden.

Zum Vergleich wurden die Strukturen und Normalschwingungen der Phosphin-Boran-Komplexe $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) berechnet. Die Zuordnung der Schwingungen der Raman- und IR-Spektren von $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ erfolgte mit Hilfe der für $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ berechneten Schwingungsdaten.

Alle $\text{R}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ -Komplexe sind durch die größere Lewis-Basizität von Alkylphosphinen thermodynamisch stabiler als die thermodynamisch labilen Donor-Acceptor-Komplexe $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; Y = \text{Br}, \text{I}$). Die thermodynamische Stabilität der Komplexe wie auch der Ladungstransfer steigt für $\text{R}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ in der Reihe $X = \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.

Die NBO-Analysen zeigen, daß die intramolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen Phosphor und Bor in $\text{R}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ wesentlich stärker ist als in $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$.

3.7 Phosphor-Chalkogen-Boran-Komplexe (P_4E_3)·(BX_3) (E = S, Se; X = Br, I)

3.7.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

Frühere Arbeiten zeigen, daß P_4S_3 und P_4Se_3 schwache 1 : 1-Donor-Acceptor-Komplexe mit Lewis-Säuren bilden.^{110,111,112,113} Diese Addukte stellen käfigartige Strukturen mit drei basalen und einem apikalen Phosphoratom dar, welche über drei Chalkogen-Atome (S, Se) miteinander verknüpft sind. Aus der elektronischen Struktur schlossen *Head et al.*, daß sowohl das apikale als auch die drei basalen Phosphoratome als Donor wirken können.¹¹⁴

Röntgenstrukturanalysen der Komplexe $[Ni(P_4E_3)·(tppea)]$ ($tppea = \text{Tris}(2\text{-diphenylphosphinoethyl})\text{amin}$)¹¹⁰ und $[Mo(CO)_5]·(P_4S_3)$ ¹¹¹ zeigen einen intakten P_4E_3 -Käfig (E = S, Se), welcher über das apikale Phosphoratom zum Übergangsmetall koordiniert. In Gegenwart von $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ führt die Reaktion mit P_4S_3 über Öffnung einer P-P-Bindung des Käfigmoleküls zu den dimeren Komplexen $[Ir(\mu\text{-}P_4S_3)Cl(CO)(PPh_3)]_2$.¹¹⁵ Die Reaktion von $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$ mit P_4S_3 führt durch Insertion des Metallfragments in eine P-P-Bindung des Käfigs zum trinuklearen Platinkomplex $[Pt(\mu\text{-}P_4S_3)(PPh_3)]_3·C_6H_6$.¹¹⁶ Die Kristallstrukturen von $[Ir(\mu\text{-}P_4S_3)Cl(CO)(PPh_3)]_2$ ¹¹⁵ und $[Pt(\mu\text{-}P_4S_3)(PPh_3)]_3·C_6H_6$ ¹¹⁶ zeigen, daß das Metallatom mit zwei "basalen" Phosphoratomen des P_4S_3 -Käfigs und einem basalen Phosphoratom eines weiteren P_4S_3 -Käfig verbunden ist.

Die Reaktion von $[MCl(cod)]_2$ (M = Rh, Ir; $cod = \text{cyclo-octa-1,5-dien}$) mit P_4E_3 in Gegenwart von $\text{Tris}(\text{diphenylphosphinomethyl})\text{ethan}$ führt zu Komplexen des Typs $[(\text{triphos})M(P_3E_3)]$ (E = S, Se), in welchem ein basales Phosphoratom des ursprünglichen P_4E_3 -Käfigs durch das Metallatom substituiert wird.¹¹⁷

Goh et al. berichteten kürzlich über die Reaktion von $[CpCr(CO)_3]_2$ mit P_4E_3 (E = S, Se), welche unter Öffnung des P_4E_3 -Gerüsts zur Bildung des Komplexes $(Cp_4Cr_4(CO)_9)·(P_4E_3)·\frac{1}{2}C_6H_6$ führt. Die Kristallstruktur von $(Cp_4Cr_4(CO)_9)·(P_4Se_3)·\frac{1}{2}C_6H_6$ zeigt eine offene Konformation des P_4Se_3 -Käfigs, in welcher eine $CpCr(CO)_3$ -Einheit und drei $CpCr(CO)_2$ -Fragmente zu vier Phosphoratomen eines Fünfring koordiniert sind.¹¹⁸

Blachnik et al. berichteten über die Darstellung des Lewis-Säure-Base-Addukts $(P_4Se_3)·(NbCl_5)$ aus P_4Se_3 und $NbCl_5$. Die Kristallstruktur von $(P_4Se_3)·(NbCl_5)$ bestätigt eine basale Anbindung von $NbCl_5$ an das P_4Se_3 -Gerüst. Im Gegensatz dazu, führt die Umsetzung von P_4S_3 mit $NbCl_5$ zu $[\beta\text{-}(P_4S_4)·(NbCl_5)_2]$, in welchem zwei $NbCl_5$ -Einheiten an je ein basales Phosphoratom koordiniert sind.¹¹²

Das vielfältige Verhalten von P_4E_3 -Käfigmolekülen gegenüber Acceptorverbindungen kann entweder (a) zu einer Koordination zwischen intakten Käfigen und Liganden über die apikalen oder basalen Phosphoratome,^{111,112,113} (b) zu einer Insertion des Ligandenfragments in eine P-P-Bindung des Käfigs^{115,116,118} oder (c) zu einer Öffnung des Käfiggerüsts in Fragmente wie P_2 , P_3 , P_2E , P_2E_2 , P_3E_3 und E_4 führen.^{117,118}

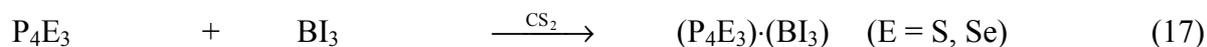
Die Reaktion von P_4E_3 ($X = S, Se$) mit den Bortrihalogeniden BX_3 ($X = Br, I$) führt zur Bildung der Komplexe $(P_4E_3) \cdot (BX_3)$. Es stellte sich die Frage, ob die Bortrihalogenideinheiten in den Addukten $(P_4E_3) \cdot (BX_3)$ ($E = S, Se; X = Br, I$) mit dem P_4E_3 -Käfig über das apikale oder das basale Phosphoratom verknüpft sind. Die Lewis-Säure-Base-Komplexe $(P_4E_3) \cdot (BX_3)$ ($E = S, Se; X = Br, I$) und das Addukt $(P_4Se_3) \cdot (NbCl_5)$ wurden synthetisiert und durch ^{31}P -Festkörper-MAS-NMR-, IR- und Ramanspektroskopie charakterisiert. Hybrid-DFT-Berechnungen (B3LYP) wurden sowohl für die apikalen, wie auch für die basalen Lewis-Säure-Base-Addukte durchgeführt. Die Molekülstrukturen von $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ und $(P_4S_3) \cdot (BI_3)$ konnten durch *ab-initio*-Röntgen-Pulverdiffraktometrie eindeutig bestimmt werden. $(P_4Se_3) \cdot (NbCl_5)$ wurde als Referenzmolekül benutzt, um die experimentellen und theoretischen Ergebnisse für $(P_4E_3) \cdot (BX_3)$ untereinander zu vergleichen bzw. zu bestätigen.^{113,119,120}

3.7.2 Darstellung der Addukte $(P_4E_3) \cdot (BX_3)$ ($E = S, Se; X = Br, I$)

Die BBr_3 -Addukte $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ und $(P_4Se_3) \cdot (BBr_3)$ wurden in CS_2 durch die Umsetzung von P_4E_3 ($E = S, Se$) mit BBr_3 im Überschuß, Gleichung 16, Reaktionen 26 und 29 (s. 5.4.24 und 5.4.27), dargestellt.



$(P_4S_3) \cdot (BI_3)$ und $(P_4Se_3) \cdot (BI_3)$ wurden durch die Reaktion von einem Äquivalent P_4E_3 mit einem Äquivalent BI_3 , Gleichung 17, Reaktionen 27 und 30 (s. 5.4.25 und 5.4.28), in CS_2 bei Raumtemperatur dargestellt.



Die Löslichkeit von $(P_4E_3) \cdot (BI_3)$ ($E = S, Se$) in herkömmlichen Lösungsmitteln wie z.B. CS_2 , CH_3CN , $CFCl_3$ und SO_2 ist sehr gering. Die ^{31}P - und ^{11}B -NMR-Spektren zeigen, daß die gesättigten Lösungen in CS_2 im wesentlichen nur geringe Mengen P_4E_3 und BI_3 enthalten.

Die Komplexe $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ und $(P_4Se_3) \cdot (BBr_3)$ sind hingegen in den meisten Lösungsmitteln gut löslich. Die ^{31}P - und ^{11}B -NMR-Spektren der Lösungen zeigten jedoch nur die Resonanzen für P_4E_3 ($E = S, Se$) und BBr_3 . Offensichtlich existieren diese Phosphor-Bor-Komplexe nur im festen Zustand.

3.7.3 Strukturen von $(P_4E_3) \cdot (BX_3)$ ($E = S, Se; X = Br, I$) und $(P_4E_3) \cdot (NbCl_5)$

Die molekularen Strukturen der apikalen und basalen Komplexe $(P_4E_3) \cdot (BX_3)$ ($E = S, Se; X = Br, I$) wurden auf B3LYP-Niveau (B3LYP / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6) optimiert. Alle P-B-Addukte besitzen auf B3LYP-Niveau ein stabiles Minimum (stationärer Punkt, keine imaginären Frequenzen). Sowohl die elektronische als auch die thermodynamische Situation sollte geringfügig die Bildung der basalen $(P_4E_3) \cdot (BX_3)$ -Addukte ($E = S, Se; X = Br, I$) in der Gasphase bevorzugen (s. 3.7.6).¹¹³

Die durch *ab-initio*-Röntgen-Pulverdiffraktometrie erhaltenen Bindungslängen und Bindungswinkel von $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ und $(P_4S_3) \cdot (BI_3)$ sind im Vergleich mit den berechneten Strukturen in Tabelle 39 zusammengefaßt.

$(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle (Abb. 41). Die Röntgenstrukturanalyse zeigt einen intakten P_4S_3 -Käfig, der über das apikale Phosphoratom an die BBr_3 -Acceptoreinheit koordiniert ist.

Für das C_s -symmetrische $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ -Molekül wurden im Festkörper zwei unterschiedliche B-Br- (B-Br1, B-Br2), P_{ap} -S- (P1-S1, P1-S2), $S-P_{bas}$ - (S1-P2, S2-P3) und P-P- (P2-P3, P3-P3A) Bindungslängen gefunden. Die Orientierung der S- und basalen P-Atome des P_4S_3 -Käfigs und der Br-Atome der BBr_3 -Einheit zeigt eine leicht verzerrte gestaffelte Konformation. Im Gegensatz dazu sagt die berechnete Gasphasenstruktur von $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ eine gestaffelte ("*staggered*") Konformation mit C_{3v} -Symmetrie voraus. Die Symmetrierniedrigung von C_{3v} nach C_s im festen Zustand ist vermutlich auf Kristallpackungseffekte zurückzuführen und erklärt die relativ großen Unterschiede zwischen den experimentellen und theoretischen Strukturparametern (Tabelle 39).

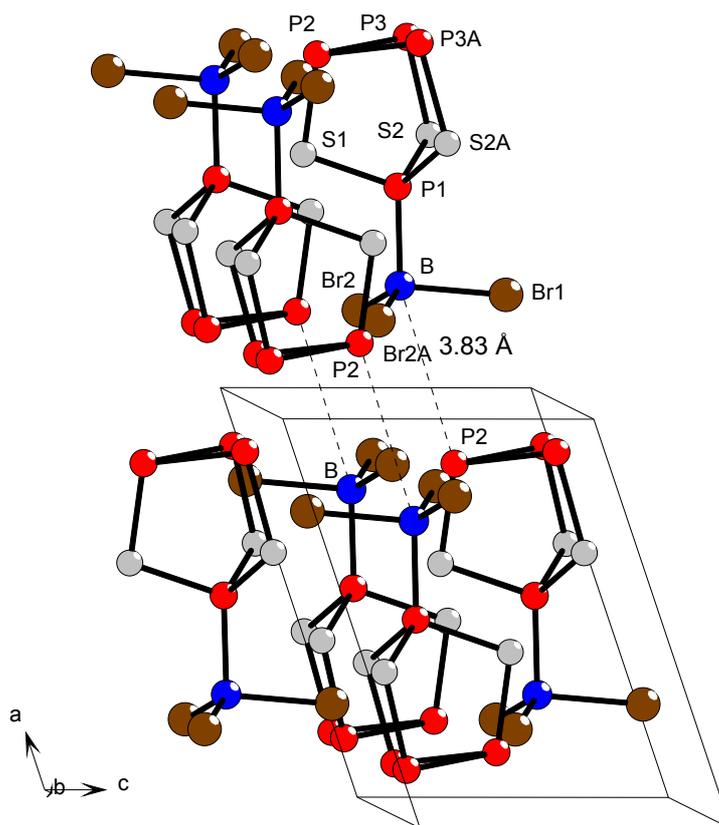
Tabelle 39 Ausgewählte berechnete (B3LYP^a) und experimentelle Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für die Addukte (P₄S₃)·(BX₃) (X = Br, I)

	(P ₄ S ₃)·(BBr ₃)			(P ₄ S ₃)·(BI ₃)		
	Berechnung		Röntgen-Pulver- beugung	Berechnung		Röntgen-Pulver- beugung
	apikal	basal	apikal ^b	apikal	basal	apikal ^b
B-X1	1.997	2.004	2.16(3)	2.245	2.252	[2.250(1)] ^c
B-X2	1.997	2.004	1.89(1)	2.245	2.252	[2.249(1)] ^c
B-P1	2.085	–	2.01(3)	2.022	–	[2.020(1)] ^c
B-P2	–	2.066	–	–	2.007	–
P1-S1	2.129	2.150	2.042(8)	2.133	2.149	2.10(1)
P1-S2	2.129	2.162	2.006(6)	2.133	2.164	1.992(8)
P2-S1	2.132	2.112	2.06(1)	2.128	2.115	2.18(1)
P3-S2	2.132	2.132	2.162(6)	2.128	2.132	2.154(7)
P2-P3	2.291	2.243	2.247(8)	2.293	2.243	2.316(9)
P3-P3A	2.291	2.321	2.101(9)	2.293	2.328	2.37(1)
S1-P1-S2	102.8	100.0	103.3(3)	102.7	100.1	109.3(4)
P2-P3-P3A	60.0	58.8	62.1(2)	60.0	58.7	59.2(2)
P3-P2-P3A	60.0	62.3	55.7(3)	60.0	62.5	61.5(4)
X1-B-P1	104.1	–	98(1)	104.8	–	[106.4(4)] ^c
X1-B-P2	–	101.4	–	–	101.6	–
X2-B-P1	104.1	–	108.4(8)	104.8	–	[109.2(2)] ^c
X2-B-P2	–	105.6	–	–	106.1	–
X1-B-X2	114.3	114.0	108.6(8)	113.7	113.5	[110.5(1)] ^c
X2-B-X2A	114.3	114.5	122(1)	113.7	114.3	[110.5(2)] ^c

^a B3LYP / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6; ^b Symmetriecode: : A = x, 0.5 –y, z; ^c Der Wert für den Abstand bzw. Winkel wurde während der Rietveld-Verfeinerung festgehalten (s. 5.3.5.1).

Der Vergleich der strukturellen Daten von koordiniertem und isoliertem P₄S₃ zeigt, daß sich die durchschnittlichen Bindungslängen und Bindungswinkeln von P₄S₃ bei der Komplexbildung nicht nennenswert ändern. Die Werte der unterschiedlichen P-P- (2.247(8) und 2.101(9) Å), P_{bas}-S- (2.06(1) und 2.162(6) Å) und P_{ap}-S- (2.042(8) und 2.006(6) Å) Bindungslängen zeigen jedoch große Abweichung von den Mittelwerten mit jeweils längeren und kürzeren Abständen.

Die gefundene P-B-Bindungslänge für (P₄S₃)·(BBr₃), ist mit 2.01(3) Å vergleichbar mit der P-B-Bindungslänge in Br₃P·BBr₃ (2.01(2) Å, s. 3.5.3.2).⁷³

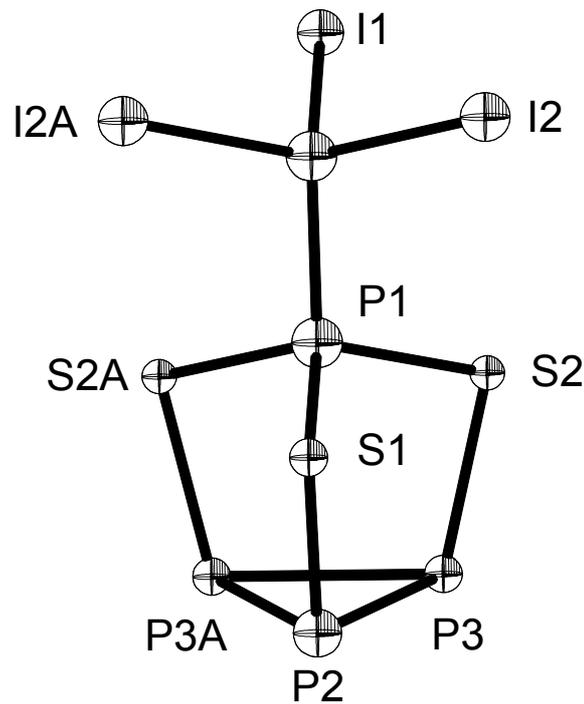
Abb. 41 Darstellung der Elementarzelle von $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$.^a

^a Symmetriecode: $A = x, 0.5 - y, z$.

Durch die C_5 -Symmetrie in $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ wurden zwei unterschiedliche B-Br-Bindungslängen gefunden: zwei relativ kurze Abstände (1.89(1) Å) und ein langer Abstand (2.16(2) Å), welcher bedeutend länger ist als der in BBr_3 (Gasphasenelektronenbeugung: 1.893(5) Å⁸⁰). Es ist daher anzunehmen, daß im Vergleich mit der Br1-B-Bindung die π -Bindungsüberlappung entlang der Br2-B-Br2A-Einheit größer ist. Ferner führt ein kleinerer π -Bindungscharakter (größerer B-Br-Abstand) in diesem Addukt zu einer größeren Pyramidalisierung am Boratom und somit zu kleineren Br-B-Br-Winkeln (108.6(8)°).

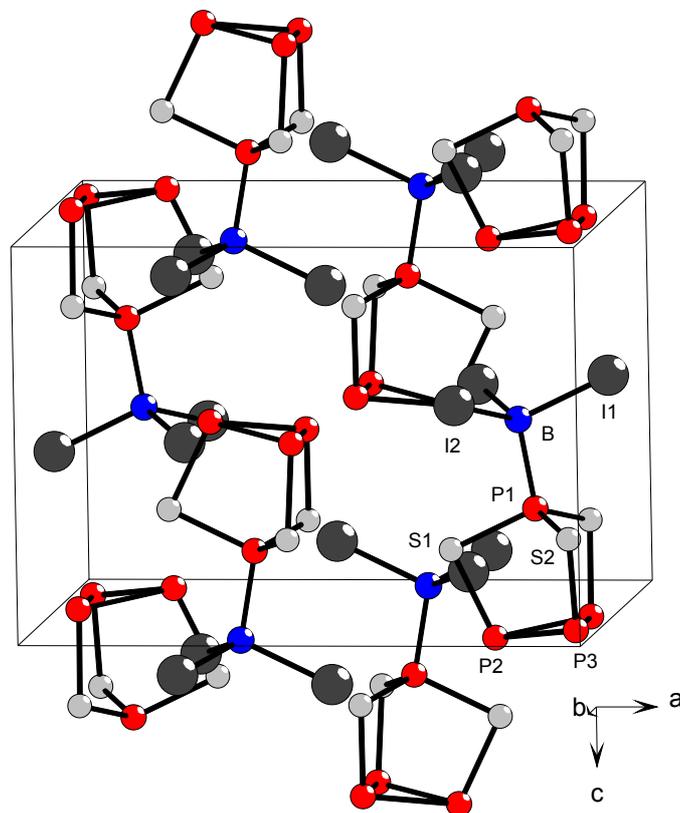
$(P_4S_3) \cdot (BI_3)$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle (Abb. 42 und 43). Analog zur molekularen Struktur von $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$, zeigt die Strukturanalyse der Röntgen-Pulverbeugung von $(P_4S_3) \cdot (BI_3)$ die Bildung eines C_5 -symmetrischen apikalen Addukts. Analog zu $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ wurden zwei unterschiedliche S- P_{ap} - (2.10(1) und 1.992(8) Å), S- P_{bas} - (2.18(1) und 2.154(7) Å) und P-P- (2.316(9) und 2.37(1) Å) Bindungslängen gefunden.

Abb. 42 Molekülstruktur von $(P_4S_3) \cdot (BI_3)$ [Symmetriecode: $A = x, 0.5 - y, z$].^a



^a Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25 %.

Abb. 43 Darstellung der Elementarzelle von $(P_4S_3) \cdot (BI_3)$.



Da das relativ leichte Boratom von drei stark streuenden Iodatomen umgeben ist, konnte die Position des Boratoms nicht genau ermittelt werden. Die P-B- und B-I-Bindungslängen wurden daher unter Verwendung der theoretisch berechneten Abstände (DFT) während der Rietveld-Verfeinerung festgehalten. Die berechneten Strukturdaten (B3LYP) sagen für die apikalen P_4S_3 -Addukte einen P-B-Abstand von 2.085 Å [$(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$] bzw. 2.022 Å [$(P_4S_3) \cdot (BI_3)$] voraus, welche mit Literaturwerten schwacher P-B-Lewis-Säure-Base-Komplexe^{73,74} vergleichbar sind und mit der Annahme übereinstimmen, daß BI_3 stärkeren Lewis-Säure-Charakter zeigt als BBr_3 .

In Tabelle 40 sind ausgewählte berechnete und experimentelle strukturelle Daten des basalen $(P_4Se_3) \cdot (NbCl_5)$ -Addukts (Abb. 44) zusammengefaßt. Alle berechneten Strukturparameter sind in vernünftiger Übereinstimmung mit den Werten der Kristallstruktur. Bindungslängen und -winkel im P_4Se_3 -Fragment sind vergleichbar mit dem nichtkoordinierten P_4Se_3 -Molekül.¹²¹ Die Niobatome sind verzerrt oktaedrisch von jeweils fünf Chloratomen und einem Phosphoratom umgeben. Die vier äquatorialen Chloratome sind in Richtung des P_4Se_3 -Liganden geneigt. Dies kann teilweise der bemerkenswert langen P-Nb-Bindungslänge (B3LYP) von 2.909 Å zugeschrieben werden. Wie auch für $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ wurde für den Phosphor-Niob-Abstand (Röntgenstrukturanalyse: 2.778(2) Å)¹¹² eine deutliche Abweichung vom experimentellen Wert gefunden.

Abb. 44 Berechnete Molekülstruktur von $(P_4Se_3) \cdot (NbCl_5)$.

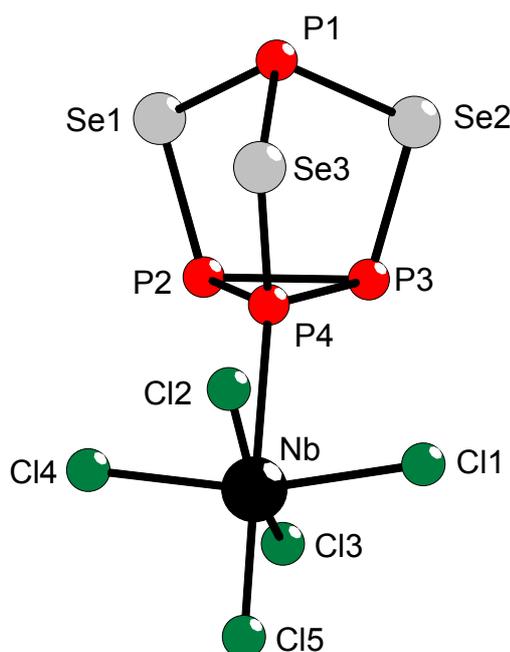
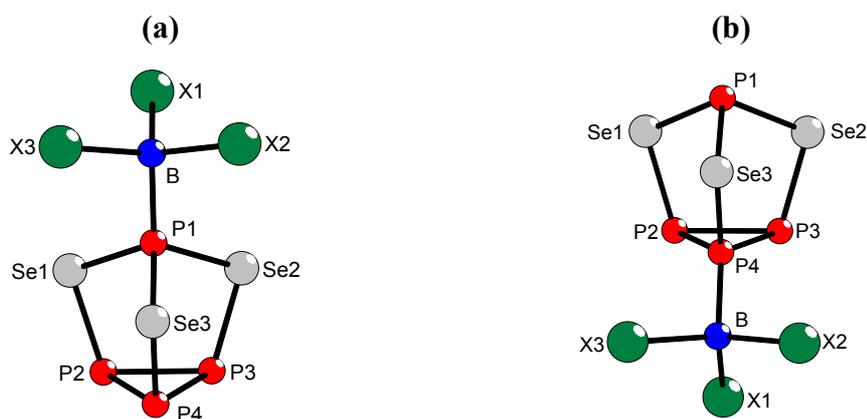


Tabelle 40 Ausgewählte berechnete (B3LYP^a) und experimentelle Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für (P₄Se₃)·(NbCl₅)

	Berechnung	Röntgenstruktur-analyse ^b		Berechnung	Röntgenstruktur-analyse ^b
P1-Se1	2.299	2.253(5)	Se1-P1-Se3	103.9	99.6(7)
P1-Se3	2.287	2.248(5)	Se1-P1-Se2	100.0	99.74(3)
P2-Se3	2.277	2.235(3)	Se3-P4-Nb	118.4	115.83(3)
P4-Se3	2.360	2.222(3)	P1-Se1-P2	100.2	100.8(6)
P2-P3	2.289	2.238(8)	P1-Se3-P4	97.3	97.3(1)
P2-P4	2.247	2.198(2)	P2-P4-Se3	108.9	109.6(0)
P3-P4	2.247	2.208(4)	P4-P2-Se2	103.5	102.75(5)
P4-Nb	2.909	2.778(2)	P2-P4-P3	61.2	61.1(2)
Nb-Cl15	2.289	2.270(6)	P2-P3-P4	59.3	59.26(0)
Nb-Cl11	2.367	2.314(9)	P3-P2-P4	59.3	59.7(2)
Nb-Cl12	2.359	2.301(3)	P2-P4-Nb	123.2	126.6(0)
			Cl15-Nb-P4	178.6	177.98(7)

^a B3LYP / 6-31G(d), Details *s.* Abschnitt 6; ^b *s.* Lit. 112.

Abb. 45 Berechnete Molekülstrukturen der apikalen (a) und basalen (b) P-B-Addukte (P₄Se₃)·(BX₃) (X = Br, I).



In Tabelle 41 sind die berechneten Strukturparameter sowohl der apikalen wie auch der basalen (P₄Se₃)·(BX₃)-Komplexe (X = Br, I) aufgeführt. Die apikalen Addukte sind C_{3v}-symmetrisch (Abb. 45a). In den basalen Addukten ist die Symmetrie zu C_s-Symmetrie erniedrigt (Abb. 45b). Alle Strukturparameter stehen in guter Übereinstimmung mit anderen

kovalenten Se-P-Verbindungen und P-B-Addukten überein.^{112,73,74} Wie erwartet zeigen beide kovalent gebundenen P-B-Addukte, $(P_4Se_3) \cdot (BX_3)$ ($X = Br, I$), im Vergleich mit der Ausgangsverbindungen P_4Se_3 ,¹¹³ nur leichte Unterschiede in der Struktur. Durch die Orbitalkontraktion, die auf die ansteigende positive Ladung in der P_4Se_3 -Einheit zurückzuführen ist, sind die Se-P-Abstände in den Addukten nur geringfügig kürzer.

Tabelle 41 Ausgewählte berechnete (B3LYP^a) Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für die Addukte $(P_4Se_3) \cdot (BX_3)$ ($X = Br, I$)

	$(P_4Se_3) \cdot (BBr_3)$		$(P_4Se_3) \cdot (BI_3)$	
	Berechnung		Berechnung	
	apikal	basal	apikal	basal
B-X1	2.000	2.000	2.248	2.263
B-X2	2.000	2.248	2.248	2.243
B-P1	2.088	–	2.029	–
B-P4	–	2.070	–	2.016
P1-Se1	2.302	2.322	2.308	2.327
P1-Se3	2.302	2.310	2.308	2.311
P2-Se1	2.299	2.300	2.296	2.300
P4-Se3	2.299	2.280	2.296	2.291
P2-P3	2.280	2.304	2.282	2.307
P2-P4	2.280	2.236	2.282	2.238
Se1-P1-Se2	103.0	99.3	102.9	99.9
P2-Se1-P1	96.0	100.2	95.9	100.3
P4-Se3-P1	96.0	95.5	95.9	95.4
P2-P4-P3	60.0	62.0	60.0	62.1
P4-P2-P3	60.0	59.0	60.0	59.0
X1-B-P1	104.4	–	105.1	–
X1-B-P4	–	102.7	–	102.8
X2-B-P1	104.4	–	105.1	–
X2-B-P4	–	105.3	–	106.1
X1-B-X2	114.0	113.9	113.5	113.2

^a B3LYP / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6.

Die berechneten P-B-Abstände in den apikalen [$(P_4Se_3) \cdot (BBr_3)$: 2.088 Å; $(P_4Se_3) \cdot (BI_3)$: 2.029 Å] und den basalen [$(P_4Se_3) \cdot (BBr_3)$: 2.070 Å; $(P_4Se_3) \cdot (BI_3)$: 2.061 Å] Addukten sind vergleichbar mit dem experimentellen Wert für $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ (2.01(3) Å), jedoch,

entsprechend einer Bindungsordnung kleiner 1, bedeutend länger als die P-B-Bindungslängen in $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ (Kristallstruktur: $1.924(5) \text{ \AA}$;⁶¹ B3LYP: 1.977; vgl. 3.6.3.1) und $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ ($1.92(2) \text{ \AA}$;⁶¹ B3LYP: 1.968; vgl. 3.6.3.1). Dieses kann durch den größeren Elektronentransfer in $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) erklärt werden, der durch den positiven induktiven Effekt der Methylgruppen verursacht wird, wohingegen im Falle von $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ und $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BI}_3)$ die Donorstärke abnimmt.

Trotz zahlreicher Versuche konnten die molekulare Strukturen der Addukte $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BX}_3)$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) mit Röntgen-Pulverbeugung nicht gelöst werden. Die Ergebnisse der ^{31}P -Festkörper-MAS-NMR- (s. 3.7.4) und schwingungsspektroskopischen (s. 3.7.5) Untersuchungen weisen jedoch darauf hin, daß beide Verbindungen basale Komplexe darstellen.

3.7.4 Ergebnisse und Diskussion der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren

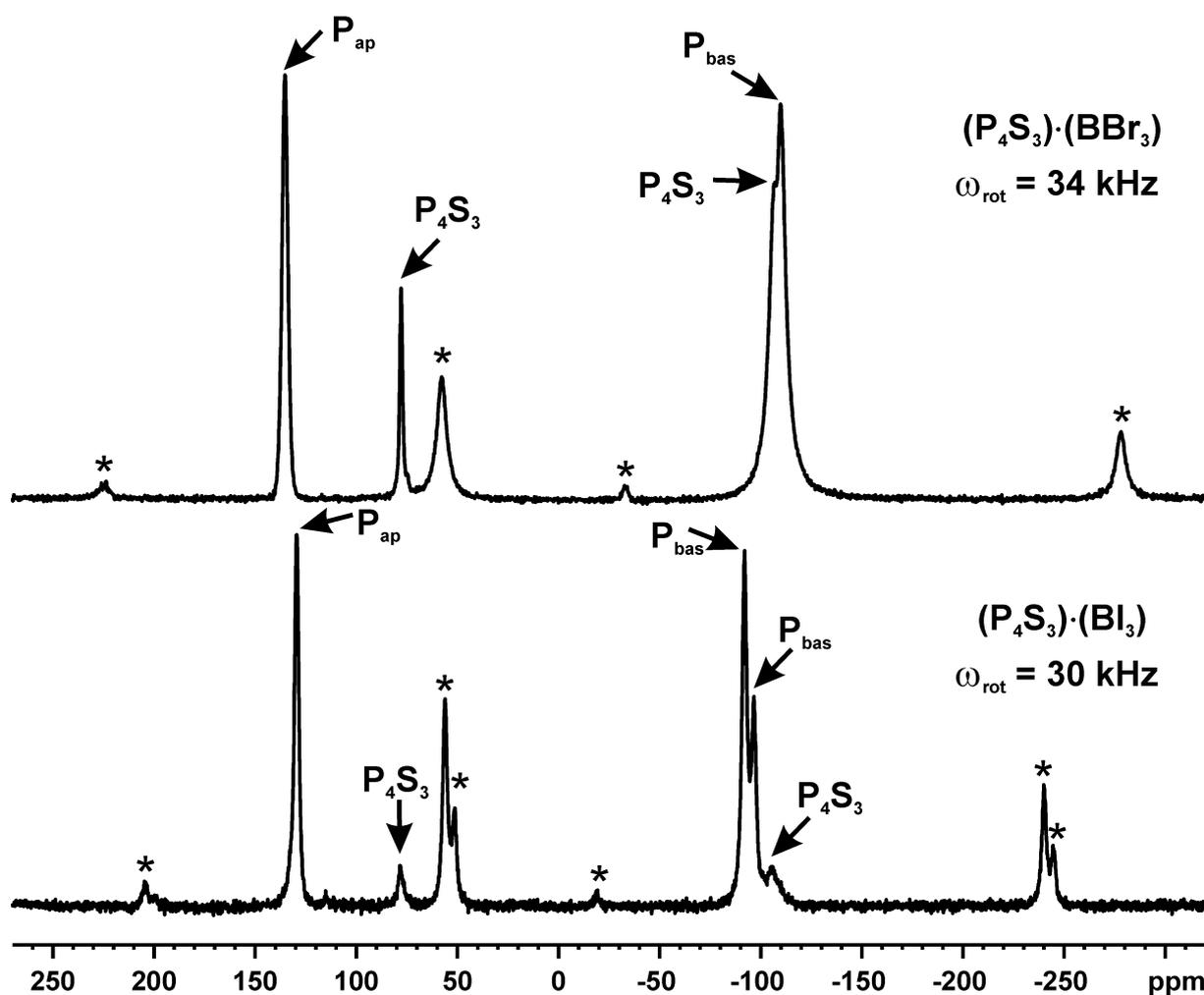
Die ^{31}P -Festkörper-MAS-NMR-Spektren von $(\text{P}_4\text{E}_3)\cdot(\text{BX}_3)$ ($E = \text{S}, \text{Se}; X = \text{Br}, \text{I}$), $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{NbCl}_5)$ und P_4S_3 (als Referenzverbindung) wurden durch Einzelpulsakquisition und Rotationsfrequenzen bis zu 35 kHz erhalten. Die Zentrallinien der Komplexe wurden durch Variation der Rotationsfrequenzen ermittelt.

In Tabelle 42 sind die isotropen chemischen Verschiebungen (δ) aller Verbindungen und die aus den Spektren ermittelten relativen Signalintensitäten zusammengefaßt.

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von P_4S_3 zeigt eine scharfe Resonanz bei $\delta = 78.4 \text{ ppm}$ und eine breite Resonanz bei $\delta = -105.1 \text{ ppm}$ im Verhältnis 1 : 3, die dem apikalen P-Atom bzw. den basalen P-Atomen zugeordnet werden kann (vgl. $\delta(\text{P}_{\text{ap}}) = 71 \text{ ppm}$ und $\delta(\text{P}_{\text{bas}}) = -120 \text{ ppm}$ in Lösung¹²²).

Die ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ und $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$ sind in Abb. 46 abgebildet. Neben Verunreinigungen von P_4S_3 wurden im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ zwei Zentrallinien im Verhältnis von 1 : 3 beobachtet, welche dem apikalen P-Atom ($\delta = 135.2 \text{ ppm}$) und den basalen ($\delta = -109.8 \text{ ppm}$) Phosphoratomen von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ zugeordnet werden können. Bei der Koordination wird die ^{31}P -Resonanz der basalen Phosphoratome geringfügig zum höheren Feld verschoben. Die starke Tieffeldverschiebung von $\delta = +57 \text{ ppm}$ der Resonanz des apikalen Phosphoratoms von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$, verglichen mit der von P_4S_3 , weist auf die Bildung eines apikalen Addukts hin.

Abb. 46 ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ und $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$.^a



^a Die Zentrallinien sind durch Pfeile, Rotationsseitenbanden durch Sternchen gekennzeichnet.

Das ^{31}P -NMR-MAS-Spektrum von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$ (Abb. 46) zeigt, daß die Probe nur geringfügig durch P_4S_3 verunreinigt war. Die Resonanz bei $\delta = 129.6$ ppm kann dem apikalen, die zwei Resonanzen bei $\delta = -92.0$ und -96.6 ppm den basalen Phosphoratomen zugeordnet werden. Die relative Intensität der basalen P-Atome im Verhältnis von 2 : 1 stimmt mit den Ergebnissen der Kristallstruktur überein, welche zwei kristallographisch ungleiche basale Phosphorkerne zeigt. Der Koordinationsschift $[\Delta\delta_{\text{coord}} = \delta\text{P}(\text{Addukt}) - \delta\text{P}(\text{P}_4\text{S}_3)]$ des apikalen Phosphoratoms ($\Delta\delta_{\text{coord}} = +51.2$ ppm) in $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$ ist vergleichbar mit dem in $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ ($\Delta\delta_{\text{coord}} = +56.8$).

Die Spektren von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BX}_3)$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) zeigen auch bei Rotationsgeschwindigkeiten oberhalb von 30 kHz sehr intensive Rotationsseitenbanden für die basalen Phosphoratome. Im Gegensatz dazu wurden für die apikalen Phosphoratome nur schwache Seitenbanden beobachtet.

Tabelle 42 ^3P -NMR-isotropen Verschiebungen [ppm] und relative Intensitäten (I) für P_4E_3 , $(\text{P}_4\text{E}_3)\cdot(\text{BX}_3)$ (E=S, Se; X=Br, I) und $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{NbCl}_5)$

	$\delta\text{P}_{\text{ap}}$	I	$\Delta\delta_{\text{coord}}^a$	$\delta\text{P}_{\text{ap}}$	I	$\Delta\delta_{\text{coord}}^a$	$\delta\text{P}_{\text{bas}}$	I	$\Delta\delta_{\text{coord}}^a$	$\delta\text{P}_{\text{bas}}$	I	$\Delta\delta_{\text{coord}}^a$
	koordiniert		nichtkoordiniert	koordiniert		nichtkoordiniert	koordiniert		nichtkoordiniert			
P_4S_3				78.4	1					-105.1	3	
$(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$	135.2	1	+56.8							-109.8	3	-4.7
$(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$	129.6	1	+51.2							-92.0 / -96.6	2 : 1	+13.1 / +8.5
P_4Se_3^b				90.1 / 86.5 / 68.1	1 : 2 : 1					-64.4	12	
$(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{NbCl}_5)$				72.2	1	-14.3 ^c	-0.2	1	+64.2	-97.9 / -99.8	1 : 1	-33.5 / -35.4
$(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$				121.9 / 103.9	2 : 1	+35.4 / +17.4 ^c	39.7	2	+104.1	-82.5 / -94.3	7	-18.1 / -29.9
$(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BI}_3)$				126.6	1	+40.1 ^c	112.6	1	+177.0	-84.2	2	-19.8

^a $\Delta\delta_{\text{coord}} = \delta\text{P}(\text{Addukt}) - \delta\text{P}(\text{P}_4\text{E}_3)$. ^b s. Lit. 123. ^c $\Delta\delta_{\text{coord}}$ bezogen auf $\delta\text{P}_{\text{ap}}(\text{P}_4\text{Se}_3) = 86.5$ ppm.

Dies zeigt, daß die Anisotropien der chemischen Verschiebung dieser Atome beträchtlich kleiner ist als die der basalen Atome. Da sich die apikalen Atome auf der molekularen C_5 -symmetrischen Achse befinden, sollte deren Tensor ebenfalls axialsymmetrisch sein.

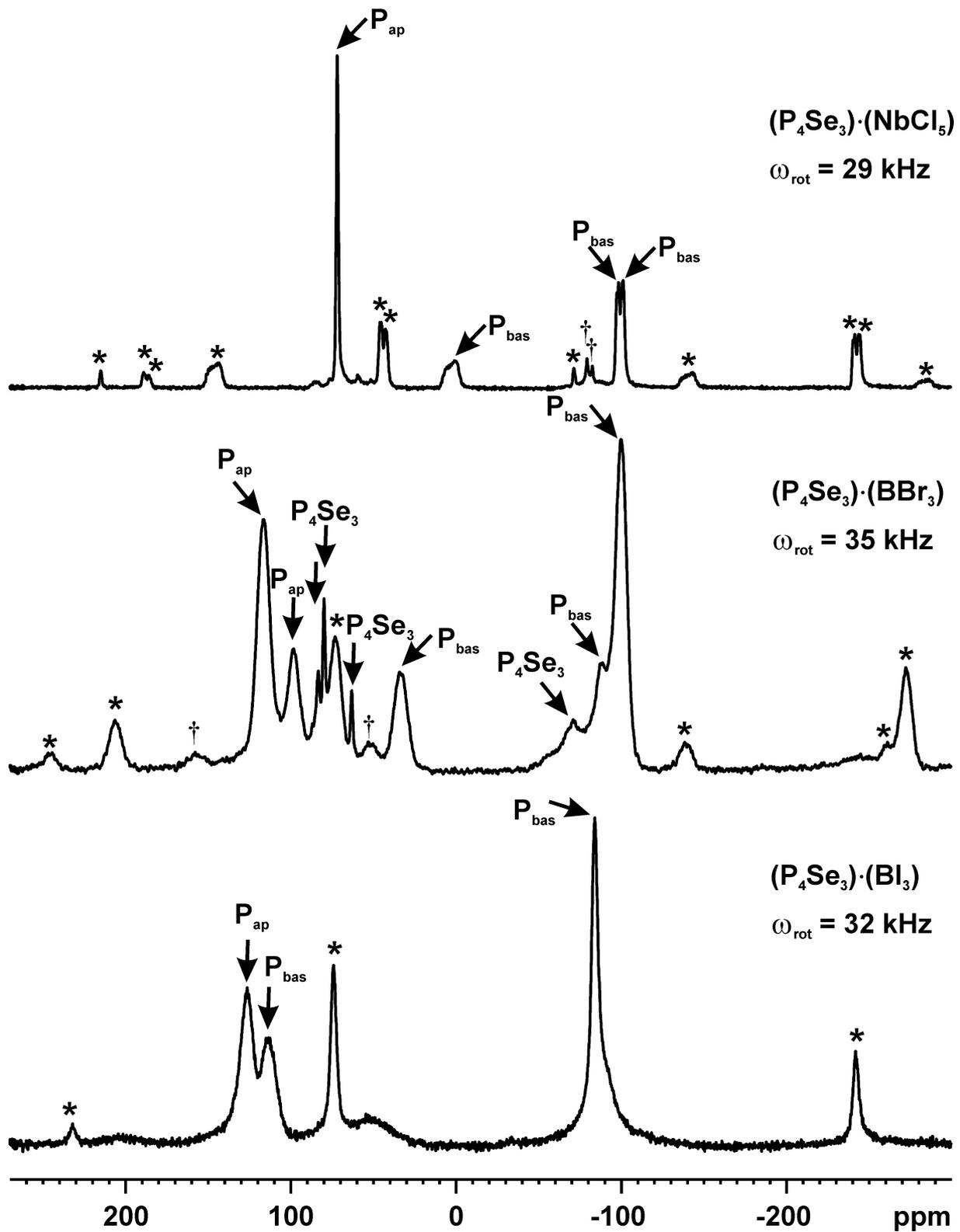
Die von *Vos* und *Keulen* berichtete Kristallstruktur von α - P_4Se_3 besteht aus vier unabhängigen Molekülen mit geringfügig unterschiedlicher lokaler Umgebung für die einzelnen Phosphoratome.¹²¹ *Lathrop* und *Eckert* fanden daher im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von α - P_4Se_3 drei scharfe Zentralsignale bei $\delta = 90.1, 86.5$ und 68.1 ppm für die Resonanzen der apikalen P-Atome.¹²³ Die Resonanzen der basalen P-Atome liegen bei $\delta = -64.4$ ppm.

Durch Einkristall-Strukturanalyse konnte $(P_4Se_3) \cdot (NbCl_5)$ eindeutig als basales Addukt identifiziert werden.¹¹² Das ^{31}P -NMR-MAS-Spektrum von $(P_4Se_3) \cdot (NbCl_5)$ (Abb. 47) zeigt vier Signale in einem Verhältnis von 1 : 1 : 1 : 1. Die scharfe Resonanz bei $\delta = 72.2$ ppm und die zwei Resonanzen bei $\delta = -97.9$ und -99.8 ppm können dem apikalen bzw. den zwei nichtkoordinierten basalen Phosphoratomen zugeordnet werden. Die Resonanz des zur $NbCl_5$ -Einheit koordinierten basalen Phosphoratoms findet man als breites Signal bei $\delta = -0.2$ ppm. Der Koordinations*shift* beträgt $+64.2$ ppm. Zusätzlich sind die Resonanzen der nichtkoordinierten basalen P-Atome deutlich zum höheren Feld verschoben.

Die Interpretation des ^{31}P -NMR-MAS-Spektrums von $(P_4Se_3) \cdot (BBr_3)$ (Abb. 47) ist nicht so einfach wie die Interpretation der Spektren der P_4S_3 -Addukte. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist darauf hin, daß die Verbindung eine komplexere Festkörperstruktur besitzt, welche aus drei P_4Se_3 -Einheiten besteht, in denen nur zwei Käfige zum BBr_3 -Liganden über die basalen P-Atome koordiniert sind. Die Abschätzung der relativen Intensitäten ist durch kleine Verunreinigung von P_4Se_3 , wie auch durch unterschiedliche Linienbreiten der Signale und durch das starke Auftreten von Rotationsseitenbanden, sehr schwierig. Das Spektrum zeigt drei Zentrallinien bei $\delta = 121.9, 103.9$ und 39.7 ppm in einem annäherndem Verhältnis von 2 : 1 : 2, sowie zwei Resonanzen bei $\delta = -82.5$ bzw. -94.3 ppm. Die Resonanz bei $\delta = 121.9$ ppm kann dem apikalen Phosphoratom der koordinierten P_4Se_3 -Moleküle zugeordnet werden. Die Resonanzen des apikalen Phosphoratom des nichtkoordinierten P_4Se_3 -Moleküls findet man bei $\delta = 103.9$ ppm.

Die ^{31}P -Resonanzen der nichtkoordinierten basalen P-Atome liegen bei $\delta = -82.5$ und -94.3 ppm. Das Signal bei $\delta = 39.7$ ppm, welches dem koordinierten basalen P-Atom zugeordnet wurde, zeigt, verglichen zum isolierten P_4Se_3 , eine signifikante Verschiebung zu höherer Frequenz ($\Delta\delta_{\text{coord}} = +104.1$ ppm). Der Tieffeld*shift* ist beträchtlich größer als der in $(P_4Se_3) \cdot (NbCl_5)$.

Abb. 47 ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$, $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BI}_3)$ und $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{NbCl}_5)$.^a



^a Die Zentrallinien sind durch Pfeile, Rotationsseitenbanden durch Sternchen gekennzeichnet. Durch † gekennzeichnete Linien stammen von Verunreinigungen.

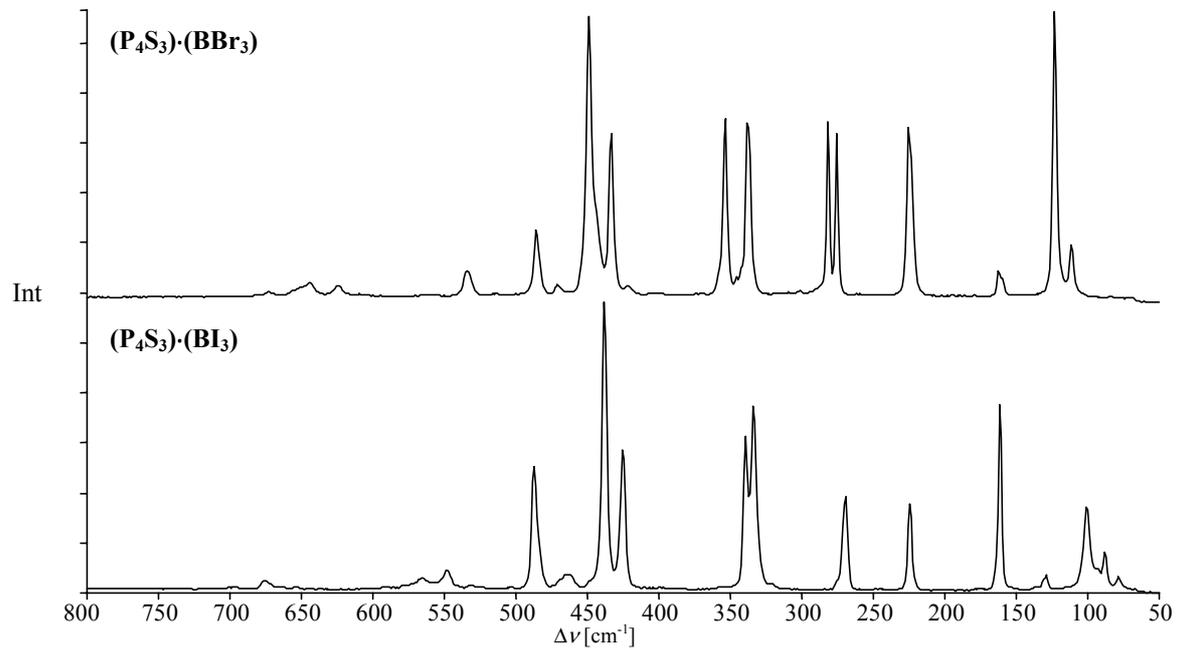
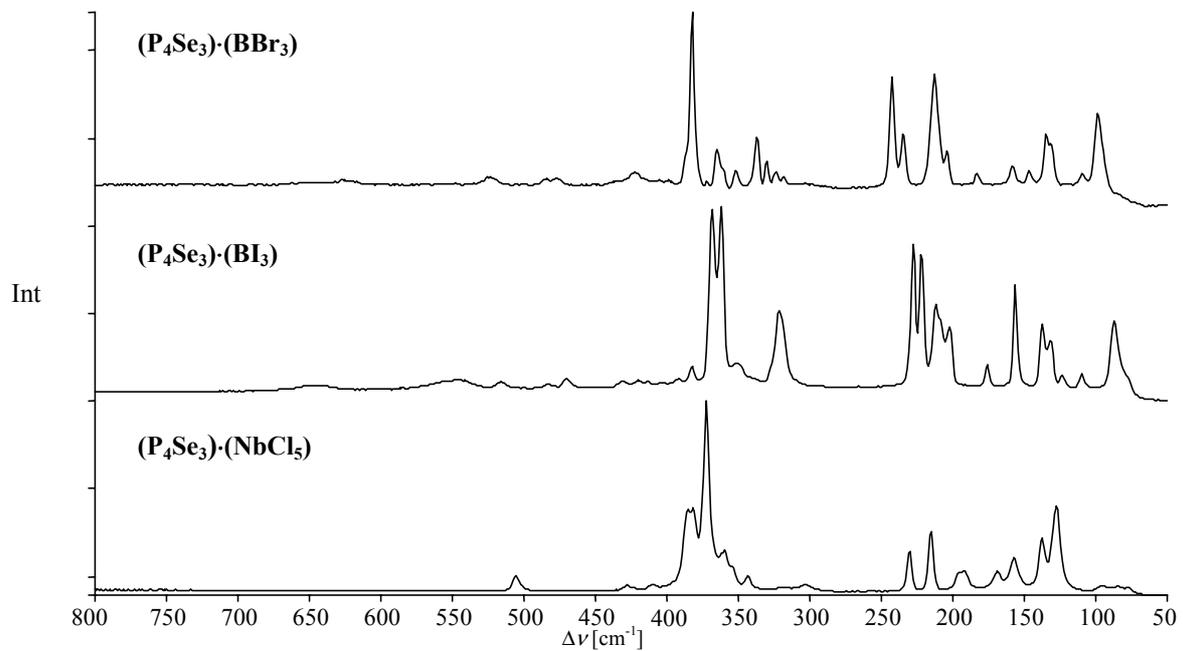
Dieser Effekt erklärt sich aus der kürzeren P-B-Bindungslänge (vgl. $d(\text{P-B}, (\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BBr}_3)) = 2.070 \text{ \AA}$; $d(\text{P-Nb}, (\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{NbCl}_5)) = 2.909 \text{ \AA}$; Tabelle 40 und 41).

Das ^{31}P -NMR-MAS Spektrum von $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BI}_3)$ (Abb. 47) zeigt drei breite Signale bei $\delta = 126.6$, 112.6 und -84.2 ppm in einem Verhältnis von $1 : 1 : 2$ und weist eindeutig auf die Bildung eines basalen Addukts hin. Das Spektrum zeigt keine Verunreinigung der Probe durch P_4Se_3 . Die nichtkoordinierten basalen Phosphoratome ($\delta = -84.2$ ppm) sind geringfügig zu niedriger Frequenz verschoben. Das Signal bei $\delta = 126.6$ ppm liegt im gleichen Bereich wie $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ ($\delta(\text{P}_{\text{ap}}) = 121.9$ ppm) und kann somit der ^{31}P -Resonanz des apikalen Phosphoratom zugeordnet werden. Die Resonanz bei $\delta = 112.6$ ppm kann dem basalen Phosphoratom, welches zum BI_3 -Liganden koordiniert ist, zugeordnet werden. Der Tieffeldshift bei der Komplexbildung ist für $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BI}_3)$ ($\Delta\delta_{\text{coord}} = +177.0$ ppm) am größten und stimmt mit der Annahme überein, daß die Donor-Acceptor-Wechselwirkung in $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BI}_3)$ stärker ist als in $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ und $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{NbCl}_5)$.

Die ^{31}P -Festkörper-MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß die Reaktion von P_4S_3 mit BX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) zur Bildung apikaler Addukte führt, wohingegen P_4Se_3 basale Addukte bildet. Bei der Koordination werden die Resonanzen zum tieferen Feld verschoben. Für die apikalen Addukte liegt der Koordinationsshift im Bereich zwischen $+50$ bis $+60$ ppm, wobei keine bedeutende Verschiebung für die Resonanzen der basalen Atome beobachtet wurde. Für die basalen Addukte ist die Tieffeldverschiebung deutlich höher und nimmt in der Reihe $\text{BI}_3 > \text{BBr}_3 > \text{NbCl}_5$ ab. Zusätzlich konnte ein geringfügiger Hochfeldshift für die ^{31}P -Resonanzen der nichtkoordinierten basalen Phosphoratom beobachtet werden. Außerdem werden die Resonanzen der nichtkoordinierten apikalen P-Atome in $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BX}_3)$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) bei der Komplexbildung zu höheren Frequenzen verschoben.

3.7.5 Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren

Tabelle 43 zeigt die berechneten und experimentell beobachteten Wellenzahlen wie auch die annähernde Zuordnung der Schwingungen für $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BX}_3)$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). In Tabelle 44 und 45 sind die theoretisch berechneten und experimentell beobachteten Schwingungsdaten der Komplexe $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BX}_3)$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) und $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{NbCl}_5)$ zusammengefaßt. Abb. 48 zeigt die Ramanspektren von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ und $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$, Abb. 49 die Ramanspektren von $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$, $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BI}_3)$ und $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{NbCl}_5)$.

Abb. 48 Ramanspektren von $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ und $(P_4S_3) \cdot (BI_3)$.**Abb. 49** Ramanspektren von $(P_4Se_3) \cdot (BBr_3)$, $(P_4Se_3) \cdot (BI_3)$ und $(P_4Se_3) \cdot (NbCl_5)$.

Die theoretisch berechneten Wellenzahlen für basales $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{NbCl}_5)$ und beide möglichen (apikale und basale) Lewis-Säure-Base-Addukte $(\text{P}_4\text{E}_3)\cdot(\text{BX}_3)$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Br}, \text{I}$) wurden mit der harmonischen Näherung berechnet. Die experimentellen Schwingungsdaten von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BX}_3)$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) ergeben mit den berechneten Frequenzwerten für apikale Addukte die beste Übereinstimmung, die Schwingungsdaten von $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BX}_3)$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) stimmen am besten für die berechneten Frequenzen für basale Addukte überein. Es sollte erwähnt werden, daß die Berechnungen für ein einzelnes, isoliertes Molekül in der Gasphase durchgeführt wurden, wodurch erhebliche Unterschiede zwischen Gasphase und Festkörper entstehen können.

Die breiten *Peaks* in den Ramanspektren von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ und $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ im Bereich von *ca.* $660 - 600 \text{ cm}^{-1}$ stellen die antisymmetrischen Streck-schwingungen der BBr_3 -Einheit (ω_2) im Komplex dar. Die antisymmetrische B-I-Valenzschwingungen (ω_2) werden in den Ramanspektren von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$ und $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BI}_3)$ im Bereich von *ca.* $580 - 500 \text{ cm}^{-1}$ (breite und schwache *Peaks*) beobachtet. Die IR-Spektren zeigen für die $\nu_{\text{as}}(\text{BX}_3)$ -Schwingung sehr intensive Absorptionen.

Eine nahezu reine P-B-Streck-schwingung (ω_1) findet man bei etwa 531 [$(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$], 522 [$(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$], 566 [$(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$] und 560 cm^{-1} [$(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BI}_3)$].

Die übrigen Normalschwingungen sind nicht so einfach zu beschreiben wie ω_1 und ω_5 . Diese Schwingungsmodi können als Mischungen von Valenz- und Deformationsschwingungen beschrieben werden.

Die intensive IR-Frequenz (ω_7), welche als Kombinationsschwingung der symmetrischen P-E-Streck-schwingung des P_4E_3 -Käfigs und der Borhalogenideinheit und einer P-B-Streck-schwingung ($\text{P}_b + \text{P}_a$ "out-of-phase") beschrieben werden kann, kann bei *ca.* 390 [$(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BX}_3)$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)] und *ca.* 350 cm^{-1} [$(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BX}_3)$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)] beobachtet werden. Ähnliche Kombinationmodi ($\text{P}_b + \text{P}_a$ "in-phase") findet man bei *ca.* 358 [$(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$, ω_8], 338 [$(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$, ω_8], 322 [$(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$, ω_9] und 324 cm^{-1} [$(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BI}_3)$, ω_9].

Sowohl die experimentell beobachteten, wie auch die theoretisch berechneten Schwingungsspektren von $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BX}_3)$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) zeigen die Aufspaltung einiger *Peaks*, die durch Symmetrierniedrigung von C_{3v} im isolierten P_4Se_3 zu C_s in den basalen P_4Se_3 -Addukten erklärbar ist. Dieser Effekt ist bei den apikalen Addukten weniger ausgeprägt.

Tabelle 43 Berechnete (B3LYP^d) und experimentell beobachtete Wellenzahlen [cm⁻¹] für die Addukte (P₄S₃)(BX₃) (X = Br, I)

(P ₄ S ₃)(BBr ₃) Berechnung ^d apikal	Raman	IR	(P ₄ S ₃)(BI ₃) Berechnung ^d apikal	Raman	IR	Zuordnung ^e
513 (79)	534 (10)	531vs	559 (11)	676 (4)	566m	2 × 0 ₈
654 (138)	644 (6) / 624 (5)	642m, br / 625s, br	550 (82)	566 (5)	552m	2 × 0 ₉
497 (12)	486 (25)	484m	495 (19)	548 (8)	483m	0 ₁ , v (P-B)
467 (0)	471 (6)		468 (21)	487 (43)	464w	0 ₂ , v _{as} (BX ₃)
450 (10)	449 (98)	452m	451 (14)	464 (6)	464w	0 ₃ , v _{as} (P _{b3} -S ₃), v _{as} (P _d -S ₃)
432 (0)	433 (58)	431s	433 (11)	438 (100)	427s	0 ₄ , v _s (P _{b3})
414 (161)		392vs	402 (88)	425 (49)	390m	0 ₅ , v _{as} (P _{b3} -S ₃), v _{as} (P _d -S ₃)
361 (40)	354 (10)	358s	348 (42)	339 (53)	338s	0 ₆ , v _s (P _{b3} -S ₃), v _s (P _d -S ₃)
338 (1)	338 (61)	334m	337 (0)	334 (64)	334s	0 ₇ , v _s (P _d -S ₃), v _s (P _{b3} -S ₃), v _s (P _d -S ₃), v _s (BX ₃) ^d
288 (0)	282 (62) / 276 (58)	284w	287 (0)	269 (32)	270m	0 ₈ , v _s (P _d -S ₃), v _s (P _{b3} -S ₃), v _s (BX ₃) ^e
230 (3)	225 (59)	222vs	228 (3)	224 (30)	222vs	0 ₉ , v _{as} (P _{b3})
190 (0)			188 (0)	176 (1)		0 ₁₀ , δ _s (P _d -S ₃)
223 (0)	225 (59)	222vs	156 (0)	161 (64)		0 ₁₁ , δ (P _{b3}) (twist)
157 (3)	162 (10)		125 (0)	129 (6)		0 ₁₂ , δ (P _{b3}) (twist)
109 (0)	123 (100)		87 (0)	101 (29)		0 ₁₃ , δ _s (BX ₃)
89 (0)	111 (19)		85 (1)	88 (13)		0 ₁₄ , δ _{as} (BX ₃), δ _{as} (P _d -S ₃)
50 (0)			46 (0)			0 ₁₅ , δ ((P ₄ S ₃)(BX ₃))
19 (0)			21 (0)			0 ₁₆ , v (P ₄ S ₃ -BX ₃)
						0 ₁₇ , δ ((P ₄ S ₃)(BX ₃))
						0 ₁₈ , twist

^a B3LYP / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6; ^b in Klammern: IR-Intensität [km mol⁻¹]; ^c b = basale P-Atome, a = apikale P-Atome; ^d P_b + P_d "in-phase"; ^e P_b + P_d "out-of-phase".

Tabelle 44 Berechnete (B3LYP^d) und experimentell beobachtete Wellenzahlen [cm⁻¹] für die Addukte (P₄Se₃)(BX₃) (X = Br, I)

(P ₄ Se ₃)(BBr ₃) Berechnung ^d basal	Raman	IR	(P ₄ Se ₃)(BI ₃) Berechnung ^b basal	Raman	IR	Zuordnung ^e
523 (109)	526 (6, br)	522m	569 (60)	646(8, br)	650w	2 × ω ₁₁
645 (133) / 639 (130) ^d	627 (4, br)	649m / 615vs, br	546 (103) / 529 (60) ^d	558 (10)	560sh	ω ₁ , v (P-B)
491 (72)	484 (5, br) / 477 (6, br)		490 (15)	544 (10) / 516 (9)	546vs, br / 515m	ω ₂ , v _{as} (BX ₃)
415 (0)	422 (9)	433m / 425m / 396w	413 (1)	483 (8) / 470 (11)	470vw	ω ₃ , v _s (P ₆₃), v (P-B)
408 (31)	382 (100)	386m	400 (7)	431(10) / 420 (10)	429m / 414vw	ω ₄ , v _{as} (P ₆₃)
371 (7)	372 (3)	378m	371 (9)	382 (17)	391m / 382m	ω ₅ , v _s (P ₆₃), v _s (P ₆₃ -Se ₃), v _{as} (BX ₃)
366 (26)	365 (21) / 352 (9)	360w / 351m	359 (17)	368(98) / 362 (100)	370m	ω ₆ , v _{as} (P ₆₃ -Se ₃), v _{as} (P ₆ -Se ₃)
339 (5)	337 (29) / 330 (14)	335s / 329s	336 (4)	351 (19)	350m	ω ₇ , v _s (P ₆ -Se ₃), v _s (P ₆₃ -Se ₃), v _s (BX ₃) ^e
334 (25)	325 (8)	322s	325 (44)	336 (8)	336m	ω ₈ , v _{as} (P ₆₃), v _{as} (P ₆ -Se ₃)
313 (4) / 307 (6) ^d	318 (6)		313 (4) / 307 (6) ^d	322 (46, br)	324vs, br	ω ₉ , v _s (P ₆ -Se ₃), v _s (P ₆₃ -Se ₃), v _s (BX ₃) ^f
234 (1)	242 (63)	242w	226 (5)	322 (46, br)	324vs, br	ω ₁₀ , v _{as} (P ₆₃), v _{as} (P ₆ -Se ₃)
217 (0)	235 (30)		214 (0)	227 (81) / 222 (75)	230w	ω ₁₁ , δ _{as} (P ₄ Se ₃)
210 (2)	204 (21)		210 (1)	212 (49)	212vw	ω ₁₂ , δ _{as} (P ₄ Se ₃)
183 (0)	183 (8)		179 (0)	202 (38)	206vw	ω ₁₃ , δ _s (P ₆ -Se ₃)
213 (3)	213 (64)	211w	151 (0)	176 (18)		ω ₁₄ , δ (P ₆₃) (twist)
129 (0) / 131 (1) ^d	135 (30) / 131 (25)		130 (1) / 129 (0) ^d	156 (60)		ω ₁₅ , δ _s (BX ₃)
143 (0)	147 (10)		117 (1)	137 (39) / 132 (31)		ω ₁₆ , δ _{as} (P ₆ -Se ₃)
155 (1)	158 (12)		103 (0)	124 (13)		ω ₁₇ , δ ((P ₄ Se ₃) ² (BX ₃))
101 (0)	110 (8)		81 (0)	110 (13)		ω ₁₈ , δ _{as} (BX ₃), δ _{as} (P ₆ -Se ₃)
87 (0)	99 (42)		72 (0)	87 (41)		ω ₁₉ , δ ((P ₄ Se ₃) ² (BX ₃))
75 (0)			69 (1)			ω ₂₀ , δ ((P ₄ Se ₃) ² (BX ₃))
42 (0)			39 (0)			ω ₂₁ , v (P ₄ Se ₃ -BX ₃)
35 (0)			33 (0)			ω ₂₂ , δ ((P ₄ Se ₃) ² (BX ₃))
15 (0)			13 (0)			ω ₂₃ , δ ((P ₄ Se ₃) ² (BX ₃))
						ω ₂₄ , twist

^a B3LYP / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6; ^b in Klammern: IR-Intensität [km mol⁻¹]; ^c b = basale P-Atome, a = apikale P-Atome; ^d durch Symmetriemiedrigung aufgespalten; ^e P_b + P_a "in-phase"; ^f P_b + P_a "out-of-phase".

Tabelle 45 Berechnete (B3LYP^a) und experimentell beobachtete Wellenzahlen [cm⁻¹] für (P₄Se₃)-(NbCl₅)

(P ₄ Se ₃)-(NbCl ₅)			Zuordnung ^c
Berechnung ^b	Raman	IR	
basal			
485 (1)	506 (9)	505w	$\omega_1, \nu_s (P_{b3})$
417 (10)	428 (5)	426m	$\omega_2, \nu_{as} (P_{b3})$
405 (3)	410 (5)		$\omega_3, \nu_{as} (P_{b3}Se_3), \nu_{as} (P_a-Se_3)$
404 (213)		396s, br	$\omega_4, \nu (P_b-Nb), \nu (Nb-Cl_{ax})$
378 (161)	385 (44)	388s	$\omega_5, \nu_{as} (P_{b3}), \nu_{as} (P_{b3}-Se_3), \nu_{as} (NbCl_{ax})$
377 (58)	382 (44)		$\omega_6, \nu_s (P_{b3}), \nu_s (P_{b3}-Se_3), \nu_{as} (NbCl_{eq})$
370 (78)	372 (100)	373s	$\omega_7, \nu_s (P_{b3}), \nu_{as} (NbCl_{eq})$
364 (0)	360 (23)	361 vs	$\omega_8, \nu_s (P_a-Se_3), \nu_s (P_{b3}-Se_3)$
359 (8)	360 (23)	361 vs	$\omega_9, \nu_{as} (P_{b3}), \nu_{as} (P_{b3}-Se_3)$
348 (10)	343 (9)		$\omega_{10}, \nu_{as} (P_{b3}), \nu_{as} (P_a-Se_3)$
333 (1)			$\omega_{11}, \nu_{as} (P_{b3}-Se_3), \nu_{as} (P_a-Se_3)$
320 (3)	319 (4)	320s	$\omega_{12}, \nu_{as} (P_{b3}-Se_3), \nu_{as} (P_a-Se_3)$
309 (4)	303 (5)	303m	$\omega_{13}, \nu_s (P_{b3}-Se_3), \nu_s (P_a-Se_3)$
297 (0)	303 (5)	303m	$\omega_{14}, \nu_s (NbCl_{4eq})$
229 (0)	230 (22)	228w	$\omega_{15}, \delta_{as} (P_4Se_3)$
219 (0)	215 (32)	216vw	$\omega_{16}, \delta_{as} (P_4Se_3)$
216 (0)	215 (32)	216vw	$\omega_{17}, \delta_s (P_4Se_3)$
193 (0)	192 (12)		$\omega_{18}, \delta_s (NbCl_{4eq})$
176 (1)	169 (12)		$\omega_{19}, \delta (P_{b3}) (twist)$
160 (8)	157 (19)		$\omega_{20}, \delta_{as} (NbCl_5)$
160 (6)	157 (19)		$\omega_{21}, \delta_{as} (NbCl_5)$
159 (28)	157 (19)		$\omega_{22}, \delta_{as} (NbCl_5)$
135 (0)	138 (29)		$\omega_{23}, \delta_{as} (P_a-Se_3)$
126 (0)	127 (45)		$\omega_{24}, \delta_{as} (NbCl_5)$
82 (0)	96 (4)		$\omega_{25}, \delta ((P_4Se_3)-(NbCl_5))$
76 (0)	85 (4)		$\omega_{26}, \delta ((P_4Se_3)-(NbCl_5))$
75 (0)	77 (4)		$\omega_{27}, \delta ((P_4Se_3)-(NbCl_5))$
56 (1)			$\omega_{28}, \nu (P_4Se_3-NbCl_5)$
38 (0)			$\omega_{29}, \delta ((P_4Se_3)-(NbCl_5))$
26 (0)			$\omega_{30}, \delta ((P_4Se_3)-(NbCl_5))$
13 (0)			$\omega_{31}, twist$

^a B3LYP / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6; ^b in Klammern: IR-Intensität [km mol⁻¹]; ^c b = basale P-Atome, a = apikale P-Atome, ax = axiale Cl-Atome, eq = äquatoriale Cl-Atome.

3.7.6 Thermodynamik und Stabilität

In Tabelle 46 und 47 sind die Gesamtenergien, die elektronischen Zustände und die Nullpunktsschwingungsenergien von P_4S_3 , P_4Se_3 , $NbCl_5$ und Nb_2Cl_{10} sowie aller möglichen Addukte zusammengefaßt. Auf B3LYP-Niveau stellt die Adduktbildung von $(P_4E_3) \cdot (BX_3)$ ($E = S, Se; X = Br, I$) eine endotherme Reaktion in der Gasphase dar. Allerdings muß im festen Zustand die Gitterenergie, die eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung dieser Addukte spielt, berücksichtigt werden. Für chemisch ähnliche Verbindung beträgt die Gitterenergie etwa $25 \pm 5 \text{ kcal mol}^{-1}$ und erklärt damit die Stabilität der gebildeten Addukte im festen Zustand.¹⁰³ Zusätzlich hat die Reaktionsentropie einen großen Einfluß auf die Reaktion (Tabelle 47).

Die Bildung der basalen Addukte wird gegenüber der Bildung der apikalen Addukte bevorzugt. Allerdings unterscheiden sich die molare Reaktionsenthalpie nur um etwa 0.9 [$(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$], 1.7 [$(P_4S_3) \cdot (BI_3)$], 1.9 [$(P_4Se_3) \cdot (BBr_3)$] und $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ [$(P_4Se_3) \cdot (BI_3)$]. Obwohl diese Addukte in der Gasphase thermodynamisch nicht stabil sind, sollte die Reaktion der Adduktbildung von $(P_4E_3) \cdot (BX_3)(s)$ ($E = S, Se; E = Br, I$) im festen Zustand leicht exotherm sein. Die Bildung der basalen P-B-Addukte sollte gegenüber der apikalen Adduktbildung thermodynamisch begünstigt sein. Im Gegensatz zu diesen theoretischen Ergebnissen (Gasphase) zeigen die experimentellen Daten, daß nur die P_4Se_3 -Komplexe basale Addukte darstellen, wohingegen P_4S_3 mit BX_3 ($X = Br, I$) apikale Addukte im Festkörper bildet. Folglich können kleine Gittereffekte bestimmen, welches Addukt geformt wird, und erklärt somit die strukturelle Vielfalt dieser Addukte im festen Zustand.

Die Bildung des $NbCl_5$ -Addukts $(P_4Se_3) \cdot (NbCl_5)$ stellt mit einer Reaktionsenthalpie von $-14.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ und einer freien Gibbsenergie von $-4.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ einen exothermen Prozess dar. Da neben der Adduktbildung auch eine Gleichgewichtsreaktion zwischen $NbCl_5$ und Nb_2Cl_{10} stattfindet, muß die Dimerisierung von $NbCl_5$ berücksichtigt werden (Tabelle 47). Da diese aber eine leicht endotherme Reaktion darstellt, ist der Einfluß der Dimerisierung auf die Adduktbildung vernachlässigbar.

Tabelle 46 Berechnete (B3LYP^a) Gesamtenergien (E_{tot}), Nullpunktsschwingungsenergien (ZPE) für P_4S_3 , P_4Se_3 , BBr_3 , BI_3 , NbCl_5 und $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ ^b

	P_4S_3	P_4Se_3	NbCl_5	$\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$
Punktgruppe	C_{3v}	C_{3v}	D_{3h}	D_{2h}
E_{tot} [a.u.]	-2560.08923	-1393.58123	-2358.21665	-4716.43474
<i>NIMAG</i>	0	0	0	0
ZPE [kcal mol ⁻¹]	7.61	6.13	4.12	8.82

^a B3LYP / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6; ^b vgl. Tabelle 31 für BCl_3 , BBr_3 und BI_3 .

Tabelle 47 Berechnete (B3LYP^a) Gesamtenergien (E_{tot}), Nullpunktsschwingungsenergien (ZPE), molare Enthalpien (ΔH_{298}) und freie Reaktionsenthalpien (ΔG_{298}) für die Adduktbildung von $(\text{P}_4\text{S}_3) \cdot (\text{BBr}_3)$, $(\text{P}_4\text{S}_3) \cdot (\text{BI}_3)$, $(\text{P}_4\text{Se}_3) \cdot (\text{BBr}_3)$, $(\text{P}_4\text{Se}_3) \cdot (\text{BI}_3)$ und $(\text{P}_4\text{Se}_3) \cdot (\text{NbCl}_5)$

	$(\text{P}_4\text{S}_3) \cdot (\text{BBr}_3)$		$(\text{P}_4\text{S}_3) \cdot (\text{BI}_3)$		
	apikal	basal	apikal	basal	
Punktgruppe	C_{3v}	C_s	C_{3v}	C_s	
E_{tot} [a.u.]	-2625.160214	-2625.161525	-2619.202263	-2619.204917	
<i>NIMAG</i>	0	0	0	0	
ZPE [kcal mol ⁻¹]	11.80	11.73	11.25	11.18	
ΔH_{298} [kcal mol ⁻¹]	18.67	17.81	16.65	14.94	
ΔG_{298} [kcal mol ⁻¹]	29.22	28.12	27.59	25.61	
	$(\text{P}_4\text{Se}_3) \cdot (\text{BBr}_3)$		$(\text{P}_4\text{Se}_3) \cdot (\text{BI}_3)$		$(\text{P}_4\text{Se}_3) \cdot (\text{NbCl}_5)$
	apikal	basal	apikal	basal	basal
Punktgruppe	C_{3v}	C_s	C_{3v}	C_s	C_s
E_{tot} [a.u.]	-1458.669811	-1458.672936	-1452.712020	-1452.716109	-3751.822916
<i>NIMAG</i>	0	0	0	0	0
ZPE [kcal mol ⁻¹]	10.13	10.18	9.56	9.61	10.82
ΔH_{298} [kcal mol ⁻¹]	7.55	5.61	5.43	2.89	-14.47 ^b
ΔG_{298} [kcal mol ⁻¹]	17.82	15.91	15.66	13.06	-4.64 ^b

^a B3LYP / 6-31G(d,p), Details s. Abschnitt 6; ^b $2 \text{ NbCl}_5 \rightarrow \text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ $\Delta H(298 \text{ K}) = 0.21$, $\Delta G(298 \text{ K}) = 12.07$ kcal mol⁻¹.

3.7.8 Zusammenfassung

Wie durch Hybrid-DFT-Berechnungen gezeigt werden konnte, ist die Adduktbildung von P_4E_3 ($E = S, Se$) mit Lewis-Basen wie BX_3 ($X = Br, I$) und $NbCl_5$ ein Prozeß, der einen Grenzfall zwischen einer endothermen und einer exothermen Reaktion darstellt. Die zwei möglichen Isomere, die apikalen und basalen Komplexe, unterscheiden sich durch eine kleine Energielücke von etwa $1 - 3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Daher können kleine Gittereffekte die eine oder andere Form favorisieren und sind somit für die strukturelle Vielfältigkeit dieser Addukte, wie z.B. die Erniedrigung der idealen C_{3v} -Symmetrie der P_4S_3 -Addukte zu C_s -Symmetrie und deutliche Unterschiede in den Bindungslängen, verantwortlich.

Die experimentellen Ergebnisse (^{31}P -MAS-NMR, Raman, IR, Röntgen-Pulverbeugung) zeigen, daß $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ und $(P_4S_3) \cdot (BI_3)$ apikale Komplexe repräsentieren, während P_4Se_3 im Festkörper basale Addukte mit BX_3 ($X = Br, I$) und $NbCl_5$ bildet.

Bei der Koordination werden die Resonanzen der Phosphorkerne zum tieferen Feld verschoben. Für die apikalen P_4S_3 -Addukte liegt der Koordinations*shift* im Bereich von +50 bis +60 ppm. Für die basalen P_4Se_3 -Addukte ist der Tieffeld*shift* bedeutend höher und nimmt in der Reihe $BI_3 > BBr_3 > NbCl_5$ ab.

3.8 1,3-Diaryl-2,2,2,4,4,4-hexazido-1,3-diaza-2,4-diphosphetidine

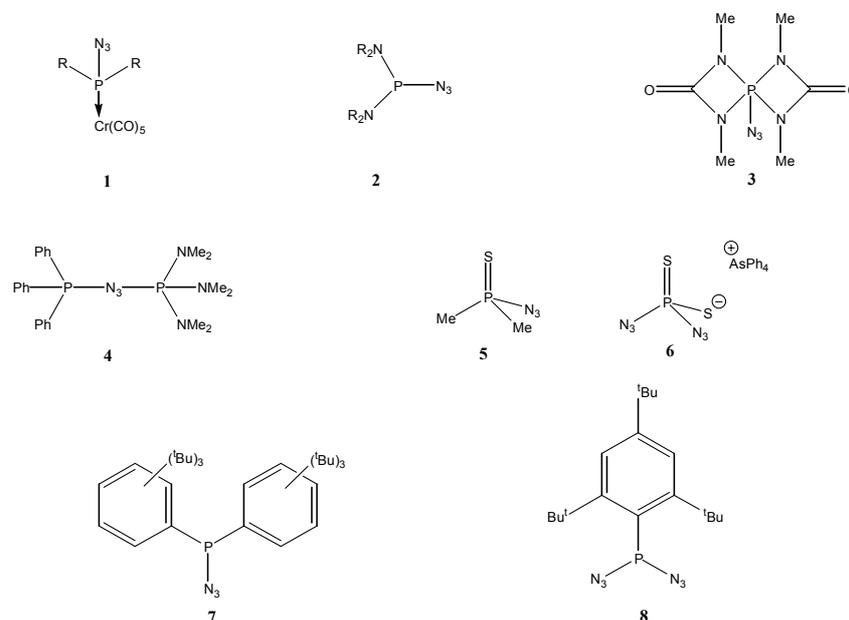
3.8.1 Einführung – Kenntnisstand

Obwohl bereits in früheren Arbeiten über verschiedene Derivate der Phosphor(III)-, Phosphoryl- und Thiophosphorylhalogenide, in denen ein oder mehrere Halogenatome durch Pseudohalogenide wie SCN^- , OCN^- oder (im Fall von P(III)) CN^- ersetzt wurden, berichtet wurde, gibt es bisher relativ wenige Untersuchungen über die entsprechenden Azid-Analoga.¹²⁴

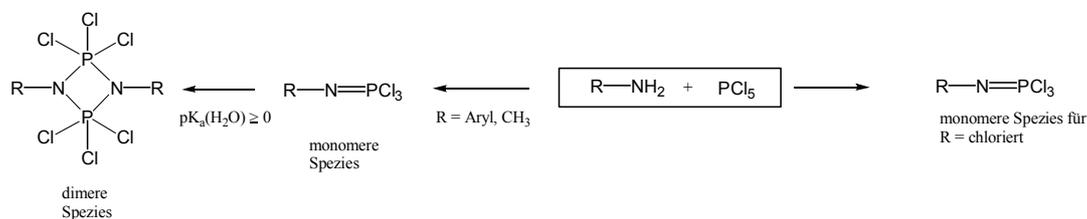
Durch die Umsetzung der entsprechenden Phosphor-Chlor-Verbindungen mit NaN_3 konnten *Buder* und *Schmidt* die Phosphorazid-Spezies $\text{P}(\text{N}_3)_3$, $\text{OP}(\text{N}_3)_3$ und $\text{P}(\text{N}_3)_5$ darstellen, welche bei Raumtemperatur explosionsartig zerfallen.¹²⁵ Aufgrund ihrer Instabilität konnten diese Verbindungen nur in Lösung (CH_2Cl_2 oder MeCN) durch Kernresonanz- und Schwingungsspektroskopie charakterisiert werden. Ebenso konnten die Phosphorazid-Spezies der allgemeinen Form $\text{PX}_n(\text{N}_3)_{3-n}$, $\text{PSX}_n(\text{N}_3)_{3-n}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; 0 \leq n \leq 2$) durch die Reaktion von Natriumazid mit den entsprechenden Phosphor(III)- oder Phosphor(V)-halogeniden dargestellt werden.¹²⁶ $\text{P}(\text{N}_3)_4^+$,¹²⁷ $\text{P}(\text{N}_3)_6^-$,¹²⁸ sowie die Anionen $\text{PO}_2(\text{N}_3)_2^-$,¹²⁹ $\text{PSO}(\text{N}_3)_2^-$,¹³⁰ und $\text{PS}_2(\text{N}_3)_2^-$,¹³⁰ welche im Festkörper durch große und voluminöse Gegenionen stabilisiert werden, stellen weitere Phosphorazide dar.

Wegen ihrer hohen Explosivität und schwierigen Handhabbarkeit sind bisher nur wenige Kristallstrukturen von Phosphoraziden bekannt (Abb. 50).

Die statische und dynamische Stereochemie von Phosphoranen, *d.h.* Systeme mit einem zentralen penta-koordinierten Phosphoratomen, wird in charakteristischer Weise von der Elektronegativität der am Phosphor gebundenen Atome bzw. Gruppen beeinflusst.¹³¹ 1,3-Aryl-2,2,2,4,4,4-hexachloro-1,3-diaza-2 λ^5 ,4 λ^5 -diphosphetidine ($\text{R}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_6$; $\text{R} = \text{Aryl}$) stellen ein System dar, in dem dieser Effekt leicht untersucht werden kann. Die Reaktion von PCl_5 mit Verbindungen des Typs R-NH_2 wurden bereits in früheren Arbeiten untersucht.^{132,133} Es wurde dabei Abspaltung von HCl unter Ausbildung einer Phosphor-Stickstoff-Verknüpfung beobachtet.

Abb. 50 Übersicht der bisher strukturell charakterisierten Phosphorazid-Spezies.

1: R = N(*i*-Pr)₂, *s. Lit.* 134; **2:** R = C₆H₆, *s. Lit.* 134; R = *i*-Pr, *s. Lit.* 135; **3:** *s. Lit.* 136; **4:** *s. Lit.* 137; **5:** *s. Lit.* 138; **6:** *s. Lit.* 130; **7:** *s. Lit.* 139; **8:** *s. Lit.* 140.

Schema 1 Reaktion von PCl₅ mit R-NH₂.

Schema 1 zeigt, daß bei der Reaktion von Aminen mit PCl₅ (Kirsanov-Reaktion) monomere (tetra-koordinierter Phosphor) und dimere Spezies (penta-koordinierter Phosphor) auftreten.^{132,133} Untersuchungen von *Klein* und *Latscha* zeigten, daß Verbindungen, deren Ausgangsamine die Basenstärke $pK_a \leq 0$ (d.h. $K_b \leq 10^{-14}$) besitzen, monomer sind. Produkte aus Aminen mit pK_a -Werten zwischen 0 ($K_b = 10^{-14}$) und 2 ($K_b = 10^{-12}$) sind in festem Zustand und im kalten Benzol dimer, zerfallen dagegen in siedendem Benzol in die Monomere. Zwischen $pK_a = 3$ ($K_b = 10^{-11}$) und $pK_a = 4$ ($K_b = 10^{-10}$) monomerisieren die Phosphazoverbindungen in siedendem Benzol nur teilweise. Die stabilsten Dimeren erhält man schließlich bei einer Basenstärke von $pK_a = 4 - 5$ ($K_b = 10^{-10} - 10^{-9}$).¹³²

Prinzipiell können die monomeren Verbindungen nach ihre Entstehung dimerisieren. Die Neigung zur Dimerisierung für diese Substanzklasse, im lösungsmittelfreien Zustand, hängt vor allem vom Arylrest des eingesetzten Anilins ab. Dabei spielt die Basenkonstante ein ausschlaggebende Rolle. Stark elektronenziehende Substituenten verursachen eine geringere Ladungsdichte am Stickstoff, so daß eine Dimerisation unter Ausbildung einer P-N-Bindung erschwert oder unmöglich wird.¹³²

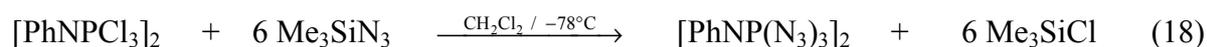
Abhängig vom Lösungsmittel verhalten sich die Trichlorphosphazoverbindungen unterschiedlich. So bestimmen die Eigenschaften des Lösungsmittels die Löslichkeit der monomeren bzw. dimeren Spezies. Der Dimerisationsgrad hängt zudem von der Temperatur ab, welcher bei Zunahme der Temperatur abnimmt.¹³²

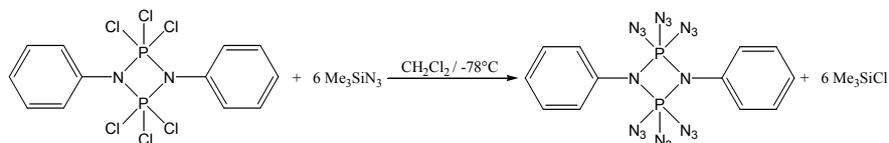
Horn berichtete 1970 über die Reaktion von 1,3-Dimethyl-2,2,2,4,4,4-hexachloro-1,3-diaza-2 λ^5 ,4 λ^5 -diphosphetidin mit NaN₃ in MeCN. Die Umsetzung führte zu einer explosiven Verbindung, welche jedoch nur schlecht charakterisiert wurde.¹⁴¹

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Verbindungen 1,3-Diphenyl-2,2,2,4,4,4-hexazido-1,3-diaza-2 λ^5 ,4 λ^5 -diphosphetidin ([PhNP(N₃)₃]₂) und 1,3-Dipentafluorophenyl-2,2,2,4,4,4-hexazido-1,3-diaza-2 λ^5 ,4 λ^5 -diphosphetidin ([C₆F₅)NP(N₃)₃]₂) dargestellt und durch Raman-, IR- und multinukleare NMR-Spektroskopie sowie durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Dabei konnte gezeigt werden, wie der Dimerisierungsgrad dieser Diaza-diphosphetidin-Spezies durch die substituierten organischen Reste beeinflusst wird.^{142,143}

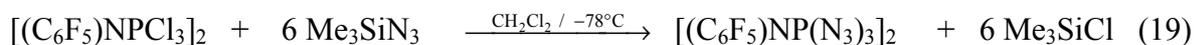
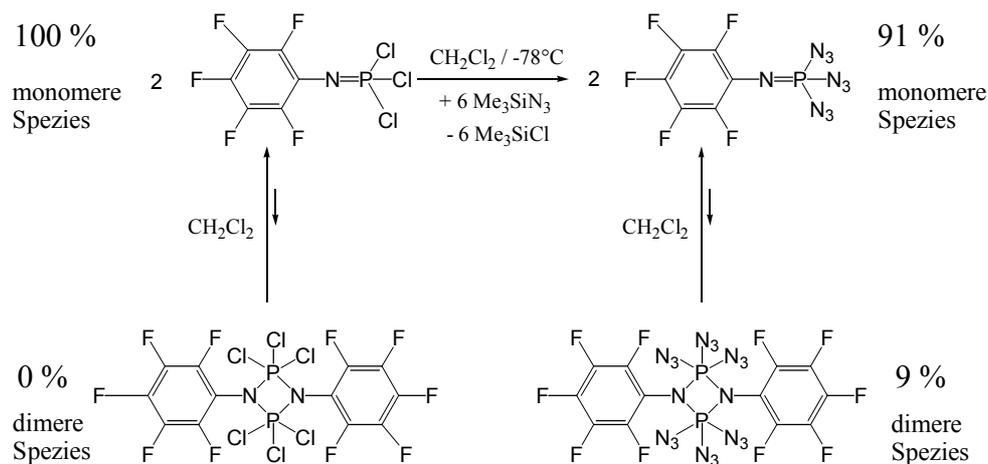
3.8.2 Darstellung von [PhNP(N₃)₃]₂ und [(C₆F₅)NP(N₃)₃]₂

Die Umsetzung von 1,3-Diphenyl-2,2,2,4,4,4-hexachloro-1,3-diaza-2 λ^5 ,4 λ^5 -diphosphetidin mit Trimethylsilylazid (TMS-N₃) in CH₂Cl₂ bei -78°C, führte zum 1,3-Diphenyl-2,2,2,4,4,4-hexazido-1,3-diaza-2 λ^5 ,4 λ^5 -diphosphetidin ([PhNP(N₃)₃]₂; $\delta^{31}\text{P} = -87.6$ ppm; Gleichung 18, Schema 2, Reaktion 31, s. 5.4.29).



Schema 2 Darstellung von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$.

Die Umsetzungen von $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NPCl}_3]_2$ mit TMS-N_3 (Gleichung 19, Schema 3, Reaktion 32, *s.* 5.4.30) – analog der Darstellung von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ – führte zum 1,3-Dipentafluorphenyl-2,2,2,4,4,4-hexazido-1,3-diaza-2 λ^5 ,4 λ^5 -diphosphetidin $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$, welches in Lösung überwiegend als monomere Spezies $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3$ vorliegt.

**Schema 3** Darstellung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$.

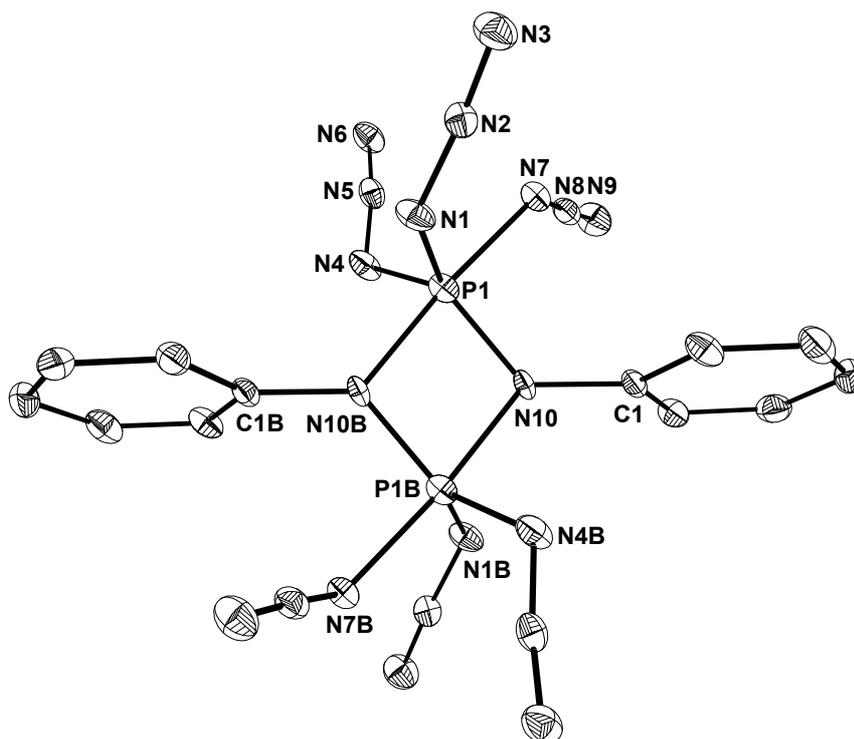
Die experimentellen Ergebnisse (^{31}P -NMR, Raman) zeigen, daß $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ in Lösung ein Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer darstellt (*vgl.* 3.8.6), im festen Zustand jedoch – wie auch das analoge $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NPCl}_3]_2$ ¹³³ – dimer (*vgl.* 3.8.5) vorliegt.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ wurden durch Umkristallisation aus Dichlormethan erhalten.

3.8.3 Kristallstrukturen von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$

In Tabelle 48 sind die ausgewählten strukturellen Daten der Kristallstruktur von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ (Abb. 51) aufgeführt.

Abb. 51 Molekülstruktur von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ (Symmetriecode: $B = 1 - x, -y, 1 - z$).^a



^a Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25 %. Wasserstoffatome sind übersichtlichkeitshalber nicht gezeichnet.

Tabelle 48 Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$] für $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$

P1-N1	1.703(3)	N1-N2	1.252(4)	N2-N3	1.118(4)
P1-N4	1.713(3)	N4-N5	1.253(4)	N5-N6	1.118(4)
P1-N7	1.804(3)	N7-N8	1.240(4)	N8-N9	1.130(4)
P1-N10	1.643(4)	P1-N10B	1.774(3)	N10-C1	1.426(5)
N1-P1-N4	113.4(2)	N1-P1-N7	91.3(2)	N1-P1-N10	121(2)
N4-P1-N7	95.1(2)	N4-P1-N10	124(2)	N7-P1-N10	95(2)
N7-P1-N10B	174.6(2)	P1-N10-P1B	100.6(2)	N10-P1-N10B	79.4(2)
P1-N1-N2	120.8(3)	P1-N4-N5	121.4(3)	P1-N7-N8	118.9(2)
N1-N2-N3	171.1(4)	N4-N5-N6	172.0(4)	N7-N8-N9	175.1(4)

$[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit je zwei Molekülen pro Elementarzelle. Die kristallographisch unterschiedlichen Moleküle zeigen nahezu gleiche Bindungslängen und Winkel. Das Molekül ist C_1 -symmetrisch, wobei die Phosphoratome von fünf Stickstoffatomen umgeben sind. Die Koordinationssphäre der Phosphoratome kann als leicht verzerrte trigonal Bipyramide beschrieben werden.

Der P_2N_2 -Ring ist planar mit P-N-P-Winkeln von $100.6(2)^\circ$ und N-P-N-Winkeln von $79.4(2)^\circ$. Die N-N-N-Bindungswinkel liegen im Bereich von $171.1(4)^\circ$ bis $175.1(4)^\circ$ und sind in guter Übereinstimmung mit den N-N-N-Bindungswinkel anderer beschriebener kovalent gebundener Azide.¹⁴⁴

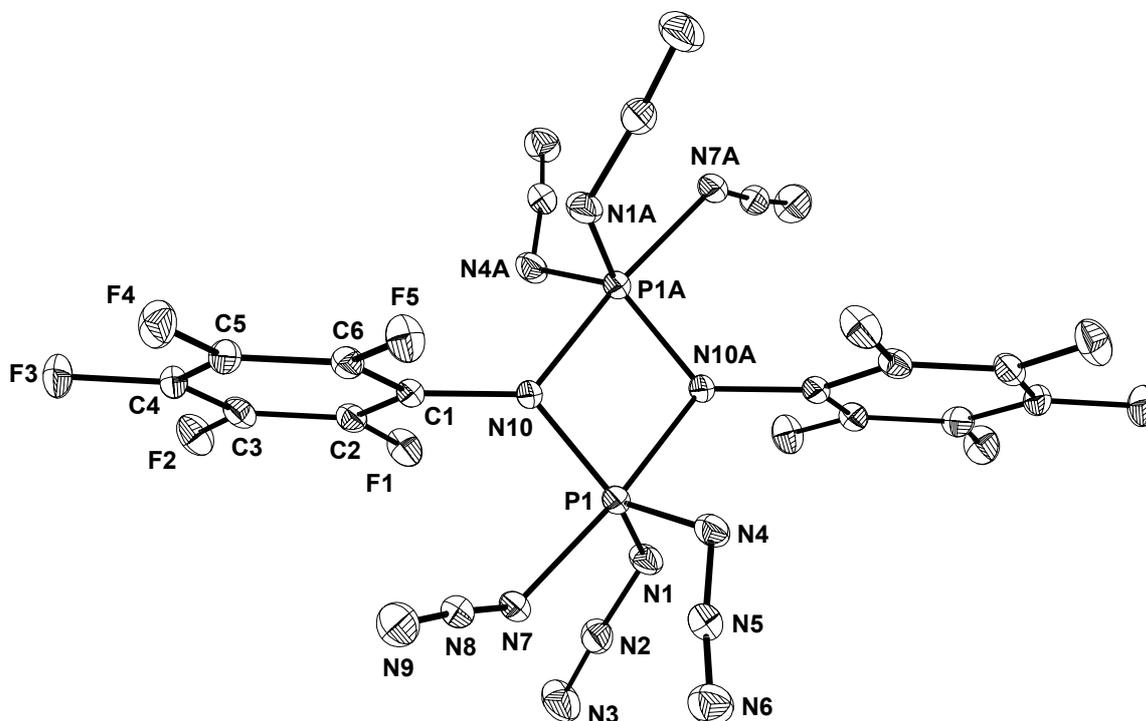
Da die zwei N-Atome des Rings unterschiedliche Positionen in der Koordinationssphäre des Phosphors besetzen (N10 äquatoriale und N10B axiale Position bezüglich P1 bzw. umgekehrt für P1B), werden zwei deutlich unterschiedliche P-N_{Ring}-Bindungslängen (1.643(4) und 1.774(3) Å) gefunden, welche ähnlich lang sind wie in $[\text{MeNPCI}_3]_2$.¹⁴⁵ Ebenso werden deutlich unterschiedliche P-N₃-Bindungslängen gefunden (1.703(3), 1.713(3) und 1.804(3) Å), da jedes Phosphorstoffatom von zwei äquatorialen [eq, N(1), N(4)] und einer axialen [ax, N(7)] Azidgruppe umgeben ist.

$[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ (Abb. 52 und 53, Tabelle 49) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die P-N-P- ($101.92(8)^\circ$) und N-P-N- ($78.08(8)^\circ$) wie auch die N-N-N- Winkel ($172.4(2) - 174.4(2)^\circ$) in $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ sind ähnlich zu denen in $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$.

Das Molekül besitzt – analog zu $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ – C_1 -Symmetrie mit einer leicht verzerrt trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre der Phosphoratome, welche von fünf N-Atomen (N_{ax} : N7, N10A; N_{eq} : N1, N4, N10) umgeben sind.

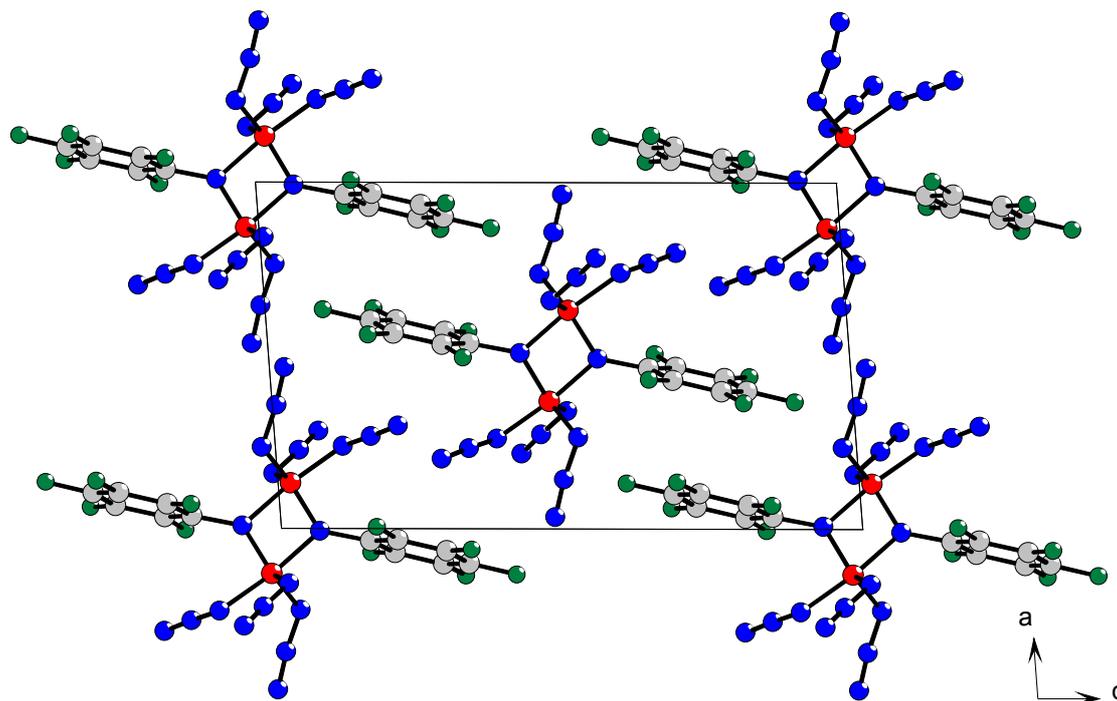
Die P-N-Abstände des planaren P_2N_2 -Rings zeigen zwei deutlich unterschiedliche Bindungslängen [$d(\text{P1-N10}) = 1.648(2)$ Å; $d(\text{P1-N10A}) = 1.789(2)$ Å]. Während die P1-N10-Bindungslängen (N_{eq}) in $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ und $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ nahezu gleich lang sind, ist die P1-N10A-Bindungslänge (N_{ax}) in $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ geringfügig länger als der analoge P-N-Abstand in $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ (1.774(3) Å), was auf die schwächere Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen den zwei monomeren Fragmenten $:\text{N}(\text{R})\text{P}(\text{N}_3)_3$ (R = Ph, C_6F_5) in $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ zurückzuführen ist (s. 3.8.4).

Abb. 52 Molekülstruktur von $[(C_6F_5)NP(N_3)_3]_2$ (Symmetriecode: $A = 1 - x, -y, 1 - z$).^a

^a Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25 %.

Tabelle 49 Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$] für $[(C_6F_5)NP(N_3)_3]_2$

P1-N1	1.682(2)	N1-N2	1.251(3)	N2-N3	1.112(3)
P1-N4	1.698(2)	N4-N5	1.250(2)	N5-N6	1.124(2)
P1-N7	1.785(2)	N7-N8	1.241(2)	N8-N9	1.121(3)
P1-N10	1.648(2)	P1-N10A	1.789(2)	N10-C1	1.419(2)
N1-P1-N4	113.2(1)	N1-P1-N7	91.40(8)	N1-P1-N10	123.15(9)
N4-P1-N7	96.88(8)	N4-P1-N10	121.48(9)	N10-P1-N7	96.28(8)
N7-P1-N10A	173.80(8)	P1-N10-P1A	101.92(8)	N10-P1-N10A	78.08(8)
P1-N1-N2	121.4(2)	P1-N4-N5	122.5(1)	P1-N7-N8	122.0(1)
N1-N2-N3	172.4(2)	N4-N5-N6	172.4(2)	N7-N8-N9	174.4(2)

Abb. 53 Darstellung der Elementarzelle von $[(C_6F_5)NP(N_3)_3]_2$.

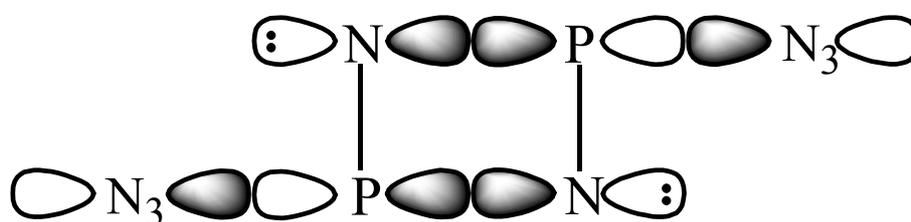
Da beide Phosphoratome – wie auch in $[PhNP(N_3)_3]_2$ – jeweils von zwei äquatorialen und einer axialen Azidgruppe umgeben sind, werden auch in $[(C_6F_5)NP(N_3)_3]_2$ deutlich unterschiedliche P-N₃-Bindungslängen gefunden [$d(P1-N1) = 1.682(2) \text{ \AA}$; $d(P1-N4) = 1.698(2) \text{ \AA}$; $d(P1-N7) = 1.785(2) \text{ \AA}$].

3.8.4 NBO-Analyse

Mit Hilfe der NBO-Analyse wurde versucht, die strukturelle Besonderheit von $[PhNP(N_3)_3]_2$ verständlich zu machen. Die NBO-Analyse findet zwei getrennte monomere Ph-N-P(N₃)₃-Einheiten mit einer sehr starken "intermolekularen" Wechselwirkung zwischen beiden Monomeren. Die Bindungssituation am penta-kordinierten P-Atom kann am besten erklärt werden, wenn man zwischen dem äquatorialem und axialen Bereich trennt. Die drei äquatorialen Bindungen lassen sich am besten über 2-Elektronen-2-Zentren Bindungen (z.B. entlang P1-N1, P-N4 und P1-N10) erklären (sp^2 -Hybridisierung am P-Atom), während die

axiale Bindung z.B. entlang der N10B-P1-N7-Achse (genauso wie N10-P1B-N7B) als „schwächere“ 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung betrachtet werden kann. Die starken "intermolekularen" Wechselwirkungen zwischen den zwei monomeren Fragmenten erfolgt zwischen dem freien Elektronenpaar ("*p-type*"-Atomorbital an N10 und N10B) am N-Atom jedes monomeren $\text{:N(Ph)P(N}_3\text{)}_3$ -Fragments mit dem antibindenden $\sigma(\text{P-N}_3)$ -Bindungssystem der zweiten monomeren Fragments bzw. umgekehrt (Abb. 54).

Abb. 54 Intramolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung in $[\text{PhNP(N}_3\text{)}_3]_2$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP(N}_3\text{)}_3]_2$: $\text{LP(N}_{\text{Ring}}) \rightarrow \sigma^*(\text{P-N}_3)$.



Da das freie Elektronenpaar mit allen drei $\text{P-N}_3\text{-}\sigma^*$ -Bindungen wechselwirken kann, findet man drei solcher $\text{p-LP} \rightarrow \sigma^*(\text{P-N}_3)$ -Donor-Acceptor-Wechselwirkungen, welche die P-N_3 -Bindungen schwächen und dadurch für die relativ langen P-N_3 -Bindungen verantwortlich sind. Da jedoch das freie Elektronenpaar (LP) des Ring-Stickstoffatoms in der Ebene des $\text{P-N}_{3,\text{ax}}$ -Bindungsorbitals der zweiten monomeren Einheit liegt (auf der N-P-N Achse, z.B. $\angle(\text{N10B-P1-N7}) = 174.6(2)^\circ$), ist die Wechselwirkung mit dem unbesetzten, antibindenden $\sigma^*(\text{P-N}_{3,\text{ax}})$ -Bindungsorbitalen wesentlich stärker als die analogen Wechselwirkungen mit den äquatorialen $\sigma^*(\text{P-N}_{3,\text{eq}})$ -Bindungsorbitalen (Tabelle 50). Im äquatorialen σ -Bindungsbereich ist diese Wechselwirkung aus sterischen Gründen (geringe Überlappung, die N-P-N Einheit hat keinen Winkel nahe 180° mehr, z.B. $\angle(\text{N10B-P1-N4}) = 88.5(2)^\circ$) geringer.

Tabelle 50 Donor-Acceptor-Wechselwirkung in $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$

Donor-Acceptor	$E_{\text{Donor-Acceptor}} [\text{kcal mol}^{-1}]$	
	$[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2^a$	$[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2^b$
$\text{LP}(\text{N}_{\text{Ring}}) \rightarrow \sigma^*(\text{P}-\text{N}_{3,\text{ax}})$	85	56
$\text{LP}(\text{N}_{\text{Ring}}) \rightarrow \sigma^*(\text{P}-\text{N}_{3,\text{eq1}})$	38	24
$\text{LP}(\text{N}_{\text{Ring}}) \rightarrow \sigma^*(\text{P}-\text{N}_{3,\text{eq2}})$	34	23

^a HF / 6-31G(d,p), Details s. Abschnitt 6; ^b HF / 6-31G(d), Details s. Abschnitt 6.

Die starke Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Ring-Stickstoffs mit den $\sigma^*(\text{P}-\text{N}_3)$ -Bindungen kann als treibende Kraft für die Zyklisierung angesehen werden. Zusätzlich wird die Donor-Acceptor-Bindung durch den positiven induktiven Effekt der Phenylgruppe verstärkt, was einen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung des Dimeren liefert. Durch frühere ³¹P-Kernresonanz-Experimente an Phosphinimin- / Diazadiphosphetidin-Gleichgewichten konnte gezeigt werden, daß die Donoreigenschaft von den Substituenten am Stickstoff abhängt. Schwache Donorsubstituenten (wie z.B. $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ -2,4,6) führen zu einem Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Spezies.

Die axiale P-N₃-Bindung in $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ hat aufgrund einer besseren π -Delokalisierung entlang dieser Azideinheit einen höheren ionischen Charakter und führt – verglichen mit den analogen Bindungen der weniger polaren äquatorialen Azidgruppen – zu einer längeren terminalen N8-N9-Bindung und zu einer kürzeren N7-N8-Bindung. Folglich steigt der Hybridisierungsgrad des am Phosphor gebundenen Stickstoff in der Reihe $\text{N}_{\text{ax}}(7) [\text{sp}^{1.01}] < \text{N}_{\text{eq}}(1) [\text{sp}^{1.23}] < \text{N}_{\text{eq}}(4) [\text{sp}^{1.31}]$ und führt somit – verglichen mit $\angle(\text{N4}-\text{N5}-\text{N6}) = 172.0(4)^\circ$ und $\angle(\text{N1}-\text{N2}-\text{N3}) = 171.1(4)^\circ$ – zu einem größeren Winkel für $\angle(\text{N7}-\text{N8}-\text{N9}) = 175.1(4)^\circ$.

Die Bindungssituation in $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ ist vergleichbar mit der in $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$. Die NBO-Analyse von $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ zeigt jedoch, daß die Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zwischen den beiden monomeren $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3$ -Fragmenten, aufgrund der stark elektronenziehenden Wirkung der C_6F_5 -Substituenten, im Vergleich zu $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ deutlich schwächer sind (Tabelle 50). Dadurch kann der längere P-N10A-Abstand und die kürzeren P-N₃-Bindungslängen erklärt werden. Dies zeigt, daß im wesentlichen der Charakter der P-N_{Ring}-Bindungen in $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ ionischer, der Bindungscharakter der P-N₃-Bindungen dagegen kovalenter als in $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ ist.

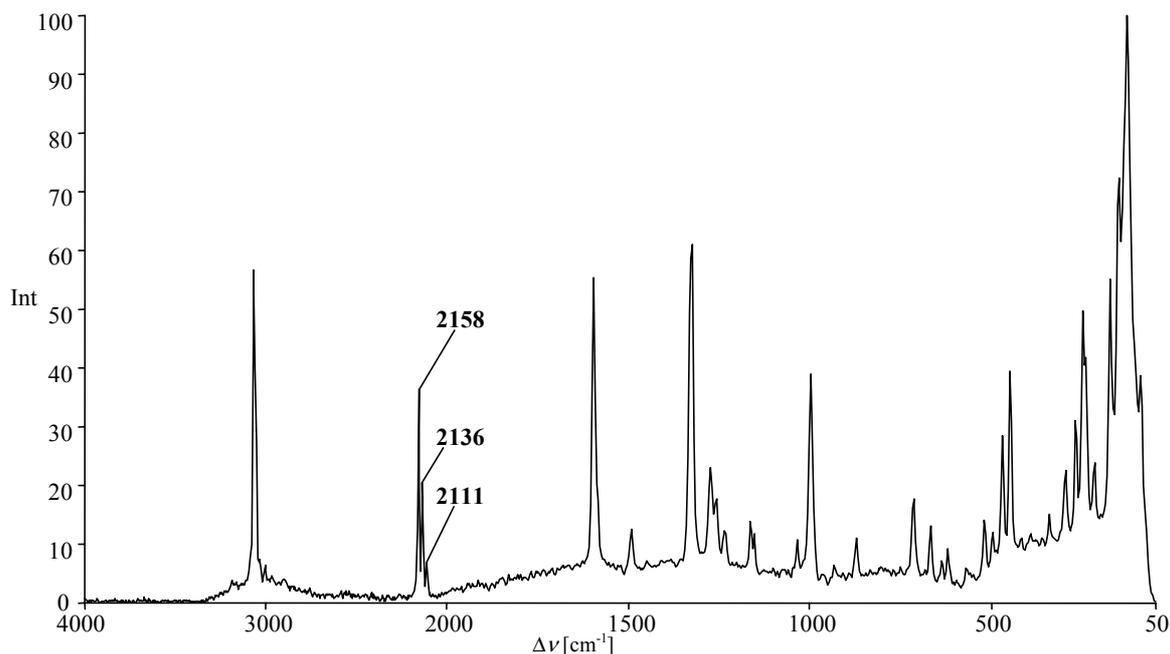
3.8.5 Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren

Zur Frequenzanalyse von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ wurden die experimentell beobachteten Raman- und IR-Schwingungsfrequenzen von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ mit den für $[\text{HNP}(\text{N}_3)_3]_2$ theoretisch berechneten Wellenzahlen verglichen.

Tabelle 51 Ausgewählte Raman- und IR-Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] für $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$

ber. IR / Raman ^a [HNP(N ₃) ₃] ₂	exp. IR / Raman ^b [PhNP(N ₃) ₃] ₂	exp. IR / Raman ^b [(C ₆ F ₅)NP(N ₃) ₃] ₂	Symmetrie	Zuordnung ^c	Auslenkungs- vektoren ^d
2164 (0; 472)	2158 (0; 36)	2172 (0; 35)	<i>A_g</i>	<i>v_{as}</i> , i. p., N _{3,eq}	N4 N1 N7 ↓N ↓N N ↑N ↑N N
2158 (840; 0)	2154 (s; 0)	2167 (s; 0)	<i>A_u</i>	<i>v_{as}</i> , o. p., N _{3,eq}	N4 N1 N7 ↓N ↓N N ↑N ↑N N
2143 (1804; 0)	2142 (s; 0)	2142 (vs; 0)	<i>A_u</i>	<i>v_{as}</i> , o. p., N _{3,eq}	N4 N1 N7 ↑N ↓N N ↓N ↑N N
2142 (0; 176)	2136 (0; 20)	2147 (0; 25)	<i>A_g</i>	<i>v_{as}</i> , i. p., N _{3,eq}	N4 N1 N7 ↑N ↓N N ↓N ↑N N
2105 (0; 250)	2111 (0; 6)	2120 (0; 8)	<i>A_g</i>	<i>v_{as}</i> , i. p., N _{3,ax}	N4 N1 N7 N N ↓N N N ↑N
2102 (1918; 0)	2113 (m; 0)	2112 (s; 0)	<i>A_u</i>	<i>v_{as}</i> , o. p., N _{3,ax}	N4 N1 N7 N N ↓N N N ↑N

^a in Klammern: berechnete IR-Intensitäten [km mol^{-1}], Raman-Aktivitäten [$\text{Å}^4 \text{AMU}^{-1}$]; HF/6-31G(d,p) berechnete Wellenzahlen wurden mit $f = 0.8317$ skaliert; vgl. B3LYP/6-31G(d,p) unskalierte Wellenzahlen (Symmetrie, IR-Intensität [km mol^{-1}]: 2302 (*A_g*, 0), 2293 (*A_u*, 557), 2287 (*A_u*, 1909), 2287 (*A_g*, 0), 2270 (*A_g*, 0) und 2272 (*A_u*, 943) cm^{-1}); ^b in Klammern: Relative IR-Intensitäten [km mol^{-1}] und Raman-Aktivitäten [$\text{Å}^4 \text{AMU}^{-1}$]; ^c N_{eq}(1) äquivalent zu N_{eq}(1B), N_{eq}(4) äquivalent zu N_{eq}(4B), N_{ax}(7) äquivalent zu N_{ax}(7B). i.p. = "in-phase": entsprechend C_i-Symmetrie schwingen alle äquivalenten N₃-Gruppen in Phase; o.p. = "out-of-phase": entsprechend C_i-Symmetrie ist die Bewegung der äquivalenten N₃-Gruppen um 180° versetzt; ^d Durchschnittliche Auslenkung der Atome aus der Ruhelage entsprechend der Schwingungsmodi. Schwache Kopplungen der axialen und der äquatorialen Azidgruppen wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Abb. 55 Ramanspektrum von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$.

Aufgrund der signifikant längeren terminalen N8-N9-Bindung der axialen Azidgruppe, beobachtet man die antisymmetrische Streckschwingung der axialen Azidgruppe bei niedrigerer Wellenzahl als die der äquatorialen Azidgruppen (Tabelle 51, Ramanspektrum: Abb. 55). Die skalierten antisymmetrischen Streckschwingungen stimmen ausgezeichnet mit den experimentell beobachteten Frequenzen überein und bestätigen die Ergebnisse der NBO-Analyse (s. 3.8.4).

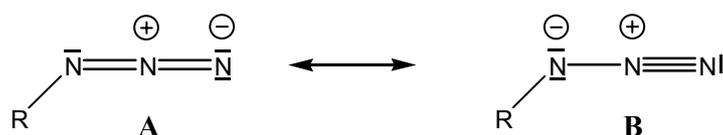
Infolge der C_i -Symmetrie des Moleküls findet man sechs Normalschwingungen, welche die antisymmetrische Streckschwingung der N_3 -Einheiten beschreiben und entweder Raman- ($3 A_g$) oder IR-aktiv ($3 A_u$) sind.

Die Raman- und IR-Spektren von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ zeigen – in Übereinstimmung mit C_i -Symmetrie – jeweils drei Signale [Raman ($2158, 2136, 2111 \text{ cm}^{-1}$), IR ($2154, 2142, 2113 \text{ cm}^{-1}$)], welche im typischen Bereich für die antisymmetrische Streckschwingung von Aziden liegen.¹⁴⁶ Die durchschnittliche Auslenkung der Schwerpunkte der Azidstickstoffe aus der Ruhelage ("*approximate displacement vectors*") und die entsprechenden Bezeichnungen der Schwingungen sind ebenfalls in Tabelle 51 wiedergegeben.

Das Ramanspektrum zeigt für die symmetrischen Azid-Valenzschwingungen drei Banden bei $1275 \text{ (N}_3, \text{eq)}$, $1260 \text{ (N}_3, \text{eq)}$ und $1236 \text{ cm}^{-1} \text{ (N}_3, \text{ax)}$.

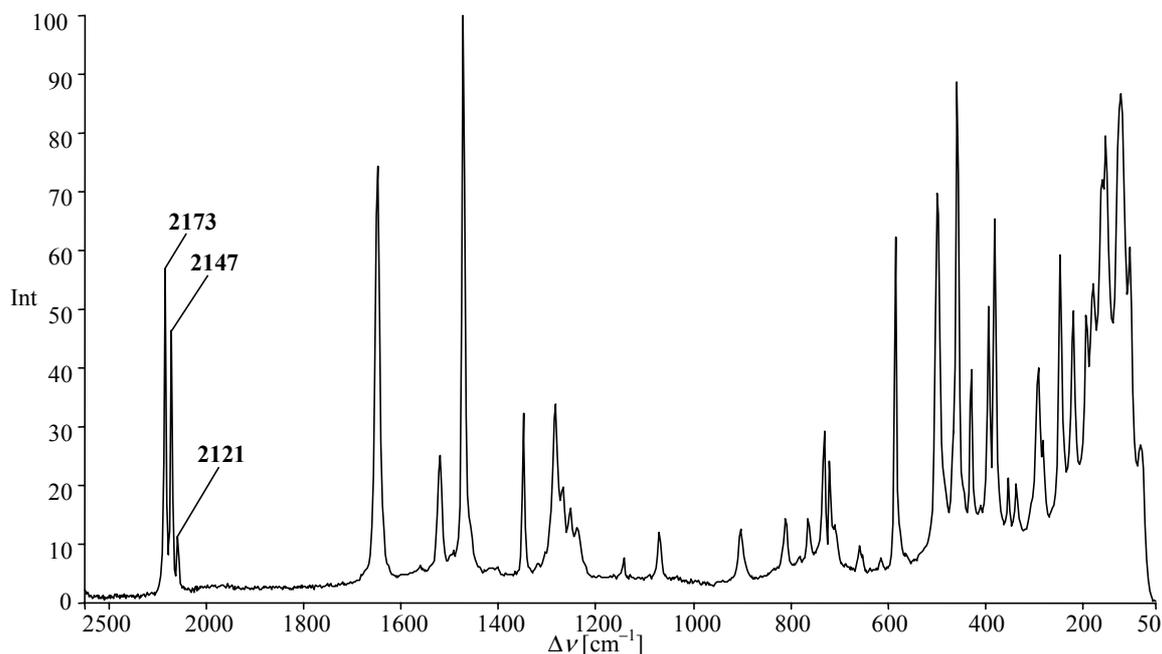
Der Vergleich der verschieden antisymmetrischen Azid-Valenzschwingungen zeigt, daß die antisymmetrischen äquatorialen Azidschwingungen bei deutlich höheren Wellenzahlen (Raman: 2158, 2136 cm^{-1}) auftreten als die axiale (Raman: 2111 cm^{-1}). Bei den symmetrischen Valenzschwingungen wird ein umgekehrter Trend beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß die Elektronenverteilung innerhalb der axialen Azidgruppen eher durch Grenzformel A beschrieben werden kann, wohingegen die äquatorialen Azidgruppe eher durch Grenzformel B zu beschreiben ist (Abb. 56). Dies stimmt gut mit den Ergebnissen der NBO-Analyse überein und bestätigt, daß die axiale Azidgruppe einen höheren ionischen Anteil besitzt.

Abb. 56 Resonanzformeln der Azidgruppe.



Die Schwingungsspektren von festem $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ sind dem von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ sehr ähnlich und zeigen jeweils drei Banden bei 2173, 2147 und 2121 cm^{-1} (Raman, Abb. 57, Tabelle 51) bzw. 2167, 2142 und 2112 cm^{-1} (IR, Tabelle 51) für die asymmetrischen Azid-Valenzschwingungen mit ähnlichen Intensitätsverhältnissen. Dies steht im Einklang mit der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$, die zeigt, daß auch dieses Diazadiphosphetid in dem festen Zustand in dimerer Form vorliegt, obwohl der Substituent am Stickstoff stark elektronenziehend ist. Im Vergleich zu den $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Schwingungen von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ liegen die beobachteten Signale der antisymmetrischen Streckschwingung der Azidgruppe in $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ bei höheren Wellenzahlen.

Die Signale der symmetrischen Azid-Valenzschwingungen von $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ sind ebenfalls aufgespalten und liegen im Bereich zwischen 1282 und 1239 cm^{-1} (N_3 , ax).

Abb. 57 Ramanspektrum von $[(C_6F_5)NP(N_3)_3]_2$.

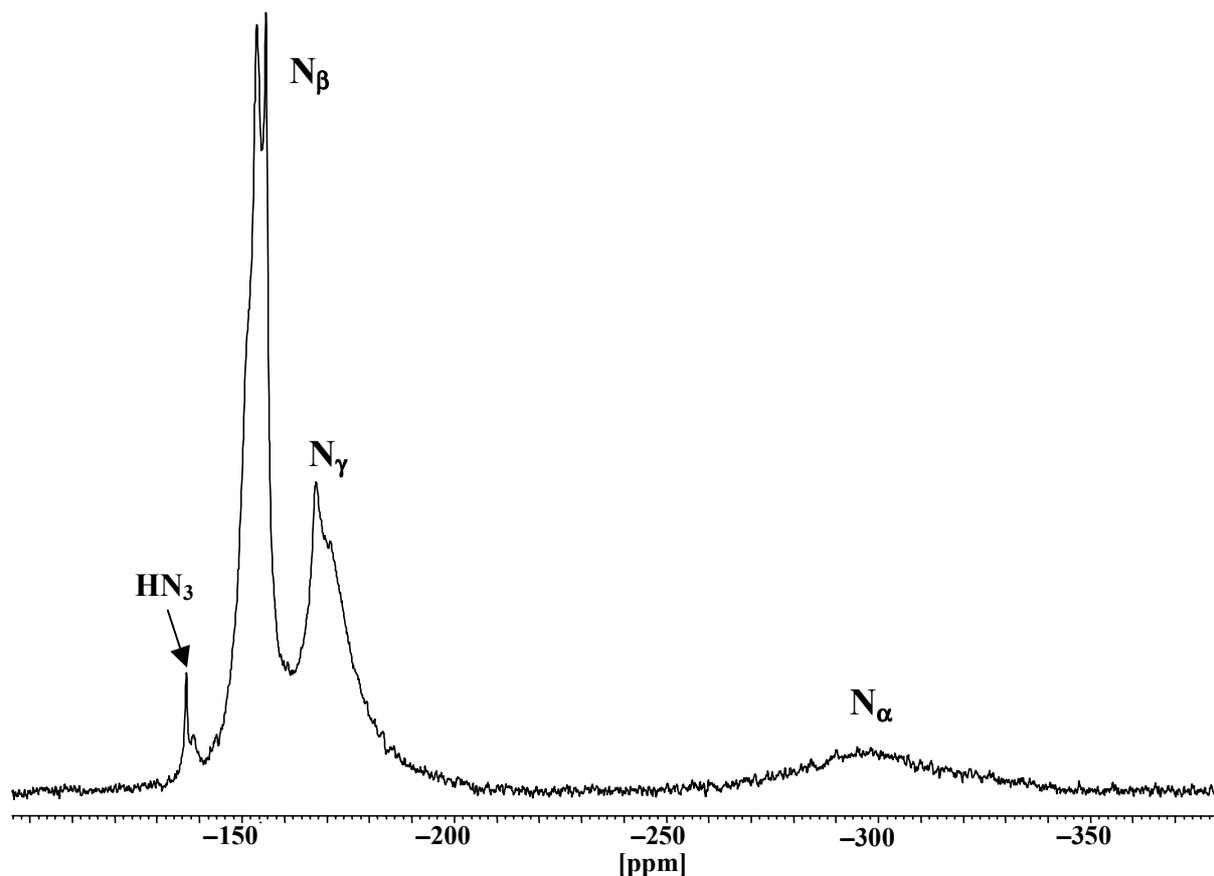
3.8.6 Ergebnisse der NMR-Spektren

Der Unterschied zwischen axialen und äquatorialen Azidgruppen in $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ ist auch im ^{14}N -NMR-Spektrum zu beobachten. Kovalent gebundene Azidgruppen (Konnektivität: $\text{X-N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$) zeigen in den ^{14}N -NMR-Spektren gewöhnlich drei Resonanzsignale.¹⁴⁴ Dabei sind die Signale von N_α und N_γ , wegen des starken Quadrupolmoments der ^{14}N -Kerne, stark verbreitert. Das ^{14}N -NMR-Spektrum von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ (Abb. 58) zeigt zwei Signale für die N_β -Kerne bei $\delta = -152$ (br, sh) und -154 ppm, die N_{eq} (N_5, N_2) bzw. N_{ax} (N_8) zugeordnet wurden. Die Signale der N_γ -Kerne geben zwei Signale bei $\delta = -166$ (N_{eq} , N_3 und N_6) und -169 (N_{ax} , N_9) ppm. Die N_α -Atome ($\text{N}_1, \text{N}_4, \text{N}_7$) geben ein breites Signal bei $\delta = -296$ ppm. Wegen des großen Quadrupolmoments wird das Signal des Ring-Stickstoffatoms im ^{14}N -NMR-Spektrum nicht beobachtet.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ wurde eine singuläre Resonanz bei $\delta = -87.6$ ppm beobachtet. Dieses Signal liegt – wie auch bei $[\text{PhNPCl}_3]_2$ ($\delta^{31}\text{P} = -79$ ppm¹³²) – im typischen Bereich für penta-kordinierten Phosphor.

Im ^{31}P -Spektrum von $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ wurden zwei Resonanzen bei $\delta = -15.3$ und -83.3 ppm im Verhältnis von 10 : 1 gefunden, welche im typischen Bereich für tetra-koordinierten (vgl. $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ in CH_2Cl_2 : $\delta^{31}\text{P} = -30.3$ ppm¹³³) bzw. penta-koordinierten Phosphor liegen. Dies zeigt, daß in Lösung ein Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Spezies vorliegt, wobei der Gleichgewichtszustand weitgehend auf der Seite der monomeren Spezies liegt. Ein weiterer Hinweis dafür findet sich auch im ^{13}C - $\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$: Durch die Kopplung zu nur *einem* Phosphoratom sind die ^{13}C -Signale des C_6F_5 -Restes zu Dubletts aufgespalten, während die ^{13}C -Resonanzen der Phenylreste von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ durch die Kopplung zu *zwei* äquivalenten Phosphoratomen zu Triplets aufgespalten sind. Im ^{14}N -NMR-Spektrum wurden drei Signale bei $\delta = -150$ (N_β), -161 (N_γ) und -311 ppm (N_α) detektiert, welche den Resonanzen der Stickstoffatome der Azidgruppen entsprechen.

Abb. 58 ^{14}N -NMR-Spektrum von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ [in CD_2Cl_2].^a



^a Das ^{14}N -NMR-Spektrum zeigt geringfügige Verunreinigungen durch HN_3 bei $\delta^{14}\text{N} = -136$ ppm.

3.8.7 Zusammenfassung

1,3-Diphenyl-2,2,2,4,4,4-hexazido-1,3-diaza-diphosphetidin, $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$, und 1,3-Dipentafluorophenyl-2,2,2,4,4,4-hexazido-1,3-diaza-diphosphetidin, $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$, stellen nach bestem Wissen die Stickstoff-reichsten Phosphor-Spezies dar, die bisher strukturell charakterisiert wurden. Darüber hinaus sind $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ die ersten strukturell charakterisierten Beispiele für einen Stickstoff-penta-kordinierten Phosphor, welcher von drei Azidgruppen umgeben ist.

Die Verbindung $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ ist besonders aus spektroskopischer Sicht sehr interessant. Das ^{14}N -NMR-Spektrum und die Schwingungsdaten wurden unter Berücksichtigung der Symmetrie und der Bindungsverhältnisse diskutiert. $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ repräsentiert ein klassisches Beispiel, in welchem eine Aufspaltung der unterschiedlichen Azidgruppe sowohl im ^{14}N -NMR-Spektrum wie auch in den Schwingungsspektren (Raman, IR) beobachtet werden kann.

Die ungewöhnliche Bindungssituation in $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ wurde theoretisch untersucht und erklärt eindeutig die strukturellen Unterschiede der äquatorialen und axialen Azidgruppen und die unterschiedlichen P- N_{Ring} -Bindungslängen. Somit konnte gezeigt werden, weshalb in den Molekülstrukturen von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ vier unterschiedliche Phosphor-Stickstoff-Bindungen gefunden wurden.

Die Ergebnisse der Kernresonanz- und Schwingungsspektren zeigen, daß $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ sowohl im Festkörper als auch in Lösung dimer vorliegt. Das analoge Pentafluorphenylderivat liegt dagegen durch die elektronenziehende Wirkung der perfluorierten Phenylgruppen in Lösung überwiegend monomer als $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3$, im Festkörper jedoch als Dimer $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ vor.

4 Quantenchemische Berechnungen

4.1 Methoden

Alle quantenmechanische Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 98 berechnet.¹⁴⁷ Die Berechnungen wurden auf HF-, MP2- oder DFT-Niveau durchgeführt.

Die durch Dichtefunktionaltheorie (B3LYP) und MP2-Methode in Verbindung mit VDZ+P-Basissätzen berechneten Strukturparameter für Moleküle der Hauptgruppenelemente sind meist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Im allgemeinen reichen diese beiden Methoden aus, um die relative Stabilität der Isomere vorherzusagen und vernünftige und verlässliche Ergebnisse für die Gleichgewichtsstrukturen zu erhalten.^{70,148}

Berechnungen auf DFT-Niveau wurden unter Benutzung der Hybridmethode B3LYP, welche ein Gemisch eines Hartree-Fock-Austausch und einer DFT-Austauschkorrelation darstellt, durchgeführt. Es wurden Becke's drei Parameterfunktionale verwendet, in denen die nicht-lokale Korrelation durch das LYP-Funktional (Lee-, Yang-, Parr-Korrelationsfunktional) beschrieben wird. Eine kurze Definition der B3LYP-Methode ist in Lit. 149 beschrieben.

Die Strukturen wurden voll optimiert.

4.2 Basissätze und Pseudopotentiale

Für Wasserstoff, Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel Selen und Stickstoff wurde ein Standard-6-31G(d,p)-Basissatz verwendet. Für Chlor, Brom, Iod, Niob und Selen wurden quasi-relativistische Pseudopotentiale (Br: ECP28MWB, Cl: ECP10MWB; I: ECP46MWB, Se: ECP28MWB)¹⁵⁰ und ein (5s5p1d)/[3s3p1d]-VDZ+P-Basissatz verwendet (Tabelle 52).¹⁵¹

Für Niob wurde ein quasi-relativistisches Pseudopotential (ECP28MWB)¹⁵² und ein (8s7p6d)/[6s5p3d]-Basissatz (311111, 22111, 411) verwendet.¹⁵² Für die IGLO-Studie zu den $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ -Systemen ($0 \leq n \leq 4$) wurden für das P-Atom ebenfalls ein Pseudopotential und ein DZP-Basissatz verwendet.

4.3 Frequenzanalyse und Thermodynamik

Die Schwingungsfrequenzen, IR-Intensitäten und Ramanaktivitäten wurden in der harmonischen Näherung berechnet. Alle in dieser Arbeit aufgeführten Schwingungsfrequenzen sind unskaliert.

Tabelle 52 Methoden, Basissätze und benutzte Pseudopotentiale der quantenchemischen Berechnungen

Molekül	Methode	Basissatz	Pseudopotential	Kapitel
PBr_4^+	MP2	VDZ+P	Br, P	3.1
PBr_3I^+	MP2	VDZ+P	Br, I, P	3.1
PBr_2I_2^+	MP2	VDZ+P	Br, I, P	3.1
PBrI_3^+	MP2	VDZ+P	Br, I, P	3.1
PI_4^+	MP2	VDZ+P	I, P	3.1
P_2I_5^+	B3LYP	6-31G(d)	I	3.2
H_2PMe_2^+	B3LYP, MP2	6-31G(d,p)		3.3
P_2Br_5^+	B3LYP	6-31G(d)	Br	3.4
$\text{Me}_3\text{P-PBr}_2$	B3LYP	6-31G(d,p)	Br	3.4
PCl_3	B3LYP, MP2	6-31G(d)	Cl	3.5
PBr_3	B3LYP, MP2	6-31G(d)	Br	3.5
PI_3	B3LYP, MP2	6-31G(d)	I	3.5
BCl_3	B3LYP, MP2	6-31G(d)	Cl	3.5, 3.6, 3.7
BBr_3	B3LYP, MP2	6-31G(d)	Br	3.5, 3.6, 3.7
BI_3	B3LYP, MP2	6-31G(d)	I	3.5, 3.6, 3.7
$\text{Cl}_3\text{P-BCl}_3$	B3LYP, MP2	6-31G(d)	Cl	3.5
$\text{Cl}_3\text{P-BBr}_3$	B3LYP, MP2	6-31G(d)	Cl, Br	3.5
$\text{Cl}_3\text{P-BI}_3$	B3LYP, MP2	6-31G(d)	Cl, I	3.5
$\text{Br}_3\text{P-BCl}_3$	B3LYP, MP2	6-31G(d)	Cl, Br	3.5
$\text{Br}_3\text{P-BBr}_3$	B3LYP, MP2	6-31G(d)	Br, Br	3.5
$\text{Br}_3\text{P-BI}_3$	B3LYP, MP2	6-31G(d)	Br, I	3.5
$\text{I}_3\text{P-BCl}_3$	B3LYP, MP2	6-31G(d)	Cl, I	3.5
$\text{I}_3\text{P-BBr}_3$	B3LYP, MP2	6-31G(d)	Br, I	3.5
$\text{I}_3\text{P-BI}_3$	B3LYP, MP2	6-31G(d)	I	3.5
Me_3P	B3LYP	6-31G(d,p)		3.6
$\text{Me}_3\text{P-BCl}_3$	B3LYP	6-31G(d,p)	Cl	3.6
$\text{Me}_3\text{P-BBr}_3$	B3LYP	6-31G(d,p)	Br	3.6
$\text{Me}_3\text{P-BI}_3$	B3LYP	6-31G(d,p)	I	3.6
P_4S_3	B3LYP	6-31G(d)		3.7
P_4Se_3	B3LYP	6-31G(d)	Se	3.7
$\text{NbCl}_5 / \text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$	B3LYP	6-31G(d)	Cl, Nb	3.7
$(\text{P}_4\text{S}_3)\text{-}(\text{BBr}_3)$	B3LYP	6-31G(d)	Br	3.7
$(\text{P}_4\text{S}_3)\text{-}(\text{BI}_3)$	B3LYP	6-31G(d)	I	3.7
$(\text{P}_4\text{Se}_3)\text{-}(\text{NbCl}_5)$	B3LYP	6-31G(d)	Cl, Nb, Se	3.7
$(\text{P}_4\text{Se}_3)\text{-}(\text{BBr}_3)$	B3LYP	6-31G(d)	Se, Br	3.7
$(\text{P}_4\text{Se}_3)\text{-}(\text{BI}_3)$	B3LYP	6-31G(d)	Se, I	3.7
$[\text{HNPN}(\text{N}_3)_3]_2$	HF, B3LYP	6-31G(d,p)		3.8

Alle Dissoziations- und Bildungsenergien wurden um die Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert. Thermische Korrekturen (Arbeits-, Rotations-, Translations- und Vibrationsterm) wurden durchgeführt, um die entsprechenden thermodynamischen Größen (ΔH , ΔS , ΔG) bei 298.15 K und 1 atm abzuschätzen.

4.4 NBO-Analysen

Die Natürliche Bindungorbital-Analyse (NBO) ist eine Populationsanalysenmethode, um Hybridisierungen, kovalente und nichtkovalente Effekte zu untersuchen.¹⁰⁰ Die NBO-Analyse transformiert sukzessive den *input*-Basissatz zu den verschiedenen lokalisierten Basissätzen (betreff Einzelheiten zur Lokalisierungsstrategie *s. Lit. 102*):

input-Basissatz \rightarrow NAOs \rightarrow NHOs \rightarrow NBOs \rightarrow NLMOs.

Die so erhaltenen Bindungorbitale (NBOs) entsprechen dem gebräuchlichen Lewis-Bild, in dem Bindungen und freie Elektronenpaare lokalisiert werden. Das NBO für eine lokalisierte σ -Bindung φ_{AB} zwischen den Atomen A und B wird direkt aus den Hybridorbitalen h_A und h_B geformt

$$\varphi_{AB} = c_A h_A + c_B h_B$$

die wiederum aus einem Satz effektiver Valenzschalen-Atomorbitale (NAOs) hervorgegangen sind.

Die zueinander orthogonalen, lokalisierten Orbitale werden maximal besetzt, wobei die energetisch günstigste Lewis-Formel bei maximaler Besetzung der NBOs gesucht wird (E(Lewis)). Die Gesamtenergie

$$E = E(\text{Lewis}) + E(\text{Non-Lewis})$$

weicht allgemein nur geringfügig von E(Lewis) ab; in der Regel gilt $E(\text{Non-Lewis}) < 1\% E(\text{Lewis})$.

Tabelle 53 Details zu den NBO-Analysen

Molekül	Methode	Strukturoptimierung	Kapitel
P_2I_5^+	B3LYP / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)	3.2
H_2PMe_2^+	MP2 / 6-31G(d,p)	MP2 / 6-31G(d,p)	3.3
PCl_3	MP2 / 6-31G(d)	MP2 / 6-31G(d)	3.5
PBr_3	MP2 / 6-31G(d)	MP2 / 6-31G(d)	3.5
PI_3	MP2 / 6-31G(d)	MP2 / 6-31G(d)	3.5
BCl_3	MP2 / 6-31G(d)	MP2 / 6-31G(d)	3.5
BBr_3	MP2 / 6-31G(d)	MP2 / 6-31G(d)	3.5
BI_3	MP2 / 6-31G(d)	MP2 / 6-31G(d)	3.5
$\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$	MP2 / 6-31G(d)	MP2 / 6-31G(d)	3.5
$\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$	MP2 / 6-31G(d)	MP2 / 6-31G(d)	3.5
$\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$	MP2 / 6-31G(d)	MP2 / 6-31G(d)	3.5
$\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$	MP2 / 6-31G(d)	MP2 / 6-31G(d)	3.5
$\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$	MP2 / 6-31G(d)	MP2 / 6-31G(d)	3.5
$\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$	MP2 / 6-31G(d)	MP2 / 6-31G(d)	3.5
$\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$	MP2 / 6-31G(d)	MP2 / 6-31G(d)	3.5
$\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$	MP2 / 6-31G(d)	MP2 / 6-31G(d)	3.5
$\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$	MP2 / 6-31G(d)	MP2 / 6-31G(d)	3.5
Me_3P	B3LYP / 6-31G(d,p)	B3LYP / 6-31G(d,p)	3.6
$\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$	B3LYP / 6-31G(d,p)	B3LYP / 6-31G(d,p)	3.6
$\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$	B3LYP / 6-31G(d,p)	B3LYP / 6-31G(d,p)	3.6
$\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$	B3LYP / 6-31G(d,p)	B3LYP / 6-31G(d,p)	3.6
$[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$	HF / 6-31G(d,p)	Kristallstruktur (<i>single-point</i>)	3.8
$[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$	HF / 6-31G(d)	Kristallstruktur (<i>single-point</i>)	3.8

Demnach sind die gefüllten φ_{AB} -NBOs sehr gut geeignet, die kovalenten Effekte einer Molekel in Einklang mit der "natürlichen Lewis-Struktur" zu beschreiben. Zudem führt die Erzeugung von Bindungsoptionalen jedoch auch zu unbesetzten Zuständen, mit denen die nichtkovalenten Effekte (z.B. Hyperkonjugationen) beschrieben werden können. Der in diesem Zusammenhang wichtigste Zustand ist das antibindende Orbital φ_{AB}^* :

$$\varphi_{\text{AB}}^* = c_{\text{A}}h_{\text{A}} - c_{\text{B}}h_{\text{B}}$$

Die antibindenden Orbitale dürfen nicht mit den virtuellen MOs einer SCF-Rechnung verwechselt werden, da letztere absolut unbesetzt sind, während erstere geringfügig besetzt sein können und ihre Besetzung zu einer definierten Energiesenkung führt.

Die teilweise Besetzung der antibindenden Zustände (ϕ_{AB}^*) führt zu Abweichungen vom idealisierten Lewis-Bild und somit zu geringen nichtkovalenten Korrekturen im Modell der lokalisierten kovalenten Bindungen (entspricht E (Non-Lewis)). Da, wie oben angeführt, der E (Non-Lewis)-Beitrag zur Gesamtenergie sehr gering ist, kann die Korrektur durch eine einfache Störungsrechnung 2. Ordnung beschrieben werden.

Details zu den durchgeführten NBO-Analysen sind in Tabelle 53 zusammengefaßt.

4.5 IGLO-Methode

Für die Strukturoptimierung der isolierten Kationen $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$) auf MP2-Niveau wurden quasirelativistische Pseudopotentiale und VDZ+P-Valenzbasissätze für P, I und Br benutzt.¹⁵³

Die DFT-Berechnungen der ^{31}P -chemischen Verschiebungen für $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$) wurden ebenfalls auf MP2-Niveau durchgeführt. Für die anfängliche, nichtrelativistische Berechnung der Kernabschirmung (für Spinbahn-Kopplungen unkorrigiert) wurde die SOS-DFPT-Methode^{154,155} („*sum-over-states*“ dichtefunktionale Störungstheorie) mit IGLO¹⁵⁶ („*Individual gauges for Localized Orbitals*“) verwendet. Bei der zugrundeliegenden *Kohn-Sham*-Rechnung wurde eine Gradienten-korrigierte PW91-Austauschfunktion verwendet.¹⁵⁷ Alle Berechnungen wurden mit *deMon-KS*¹⁵⁸- und *deMon-NMR*-Codes durchgeführt.¹⁵⁴

Für alle Atome (wegen des Rechenaufwandes wurden die f-Funktionen von Iod weggelassen) wurden IGLO-II-All-Elektronen-Basissätze¹⁵⁶ angewendet, mit Zuhilfenahme einer dichte- und austauschkorrelierten Potentialannäherung mit Basissätzen der Größe 5.4 (P) und 5.5 (Br, I) (n,m bedeutet n s-Funktionen und m spd-Schalen mit anteiligen Exponenten¹⁵⁸). Alle sechs kartesischen Anteile der d-Basisfunktionen wurden beibehalten. Für das IGLO-Verfahren wurde ein *Boys*-Lokalisation-Schema benutzt.¹⁵⁹ Zum Vergleich mit den experimentellen Werten, wurde die berechnete, absolute Abschirmung σ zu den relativen Verschiebungen δ über die absolute Abschirmung von 328.4 ppm für 85% H_3PO_4 nach *Jameson et al.*^[57] umgerechnet.¹⁶⁰

Spinbahn-Korrekturen zur Kernabschirmung wurden getrennt durch einen kombinierten, endlichen Störungs-/SOS-DFPT-Ansatz, wie in Lit. 154 beschrieben, berechnet. Unter Einbezug der Ein-Elektronen-Spinbahn-Operatoren wurde zusätzlich eine erst kürzlich entwickelte Näherung des mittleren Feldes benutzt,¹⁶¹ um die Ein- und Zwei-Elektronen-Spinbahn-Integrale zu berechnen. Für die Berechnungen der Spinbahn-Korrekturen wurde eine IGLO-Auswahl des Eichsprungs benutzt. Bei der Berechnung der Spinbahn-Korrekturen wurden die selben Basissätze benutzt wie oben. Es wurden dabei aber sphärische d-Basis-Funktionen für die Basis zur Kompatibilität der Spinbahn-Integrale entworfen. Dabei wurden 64 Punkte einer Radialquadratur und eine PP86¹⁶²-Funktion benutzt. Für das magnetischen Kernmoment des Phosphorkerns wurde eine ursprüngliche finite Störung (mit einem Störungsparameter $\lambda = 10^{-5}$ a.u.) gewählt.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechnik

Die präparativen Arbeiten wurden aufgrund der teilweisen hohen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Hochvakuum ausgeheizt. Das Ein- und Umfüllen der Verbindungen erfolgte unter Zuhilfenahme der Schlenk-Technik oder in einer *Dry-Box* unter Inertgasatmosphäre.

Um beim Arbeiten mit explosiven Stoffen, wie z.B. Aziden (Reaktion 31 und 32), den größtmöglichen Schutz zu gewährleisten, wurde mit Vollgesichtsschutzschutz, geeignetem Hörschutz, einem Ledermantel und Lederhandschuhen gearbeitet.

Für den Experimente, in welchen z.B. mit SO_2 als Lösungsmittel, MF_5 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) [Synthese von $\text{I}_3^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$)], $\text{Br}_3^+\text{AsF}_6^-$ oder $\text{I}_3^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) gearbeitet wurde, wurde als Reaktionsgefäß ein Zweikugelkolben verwendet. Er hält einem Druck von mindestens 7 bar stand. Die Aufnahmekapazität pro Kugel beträgt 15 – 20 mL. Zur Abtrennung von Feststoffen ist der Spezialkolben mit einer inkorporierten Fritte ausgestattet, wobei beide Kugeln mit je einem PTFE-Ventil zugänglich und absperbar sind.¹⁶⁵ Das SO_2 wird unter Zuhilfenahme einer Vakuum-Druck-Metallanlage aus Edelstahl einkondensiert.¹⁶⁵ Die Verbindung zwischen Reaktionsgefäß und Anlage wird durch Swagelok®-Schraubverbindungen mit Teflon®-Dichtungen hergestellt. Dadurch kann ohne Schlifffett gearbeitet werden.

5.2 Ausgangsverbindungen

Tabelle 54 Ausgangsverbindungen

Substanz	Herkunft	Reinigung bzw. Trocknung
AlBr ₃	Aldrich	
AlCl ₃	Aldrich	
AlI ₃	Aldrich	
AsF ₅	Fluorochem	Kondensation
BBr ₃	Aldrich	
BCl ₃ (1.0 M Lösung in Hexan)	Aldrich	
BI ₃	Aldrich	
Br ₂	Merck	
Br ₃ ⁺ AsF ₆ ⁻	Lit. 163	
BrF ₅	Fluorochem	Kondensation
[(C ₆ F ₅)NPCl ₃] ₂	Lit. 133	
GaBr ₃	Aldrich	
Gal ₃	Aldrich	
HCl	Messer Griesßheim	Kondensation
H ₂ N-Ph	Merck	Destillation
H ₂ N-C ₆ F ₅	Aldrich	Destillation
IBr	Aldrich	
ICl	Aldrich	
I ₂	Merck	
I ₃ ⁺ AsF ₆ ⁻	Lit. 164,165	
I ₃ ⁺ SbF ₆ ⁻	Lit. 166, 165	
InI ₃	Aldrich	
Me ₂ PH	Lit. 167	Kondensation
Me ₃ SiN ₃	Aldrich	
NbCl ₅	Aldrich	
PBr ₃	Aldrich	
PCl ₃	Aldrich	
PCl ₅	Aldrich	
PI ₃	Aldrich	
P ₂ I ₄	Aldrich	
P ₄ S ₃	Fluka	
P ₄ Se ₃	Lit. 112	
[PhNPCl ₃] ₂	Lit. 132	
<i>n</i> -Pr ₃ P	Aldrich	
roter Phosphor	Knapsack	
Selen	Heraeus	
SbF ₅	Merck	Kondensation

Die in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Handel bezogen oder nach Literaturvorschriften hergestellt (Tabelle 54). In Tabelle 55 sind die verwendeten Lösungsmittel, die nach Literaturvorschrift¹⁶⁸ gereinigt und getrocknet wurden, aufgeführt.

Tabelle 55 Lösungsmittel

Lösungsmittel	Herkunft	Reinigung	Trocknung
CD ₂ Cl ₂	Cambridge Isotope Laboratories		
CH ₂ Cl ₂	Merck	Destillation	CaH ₂
CFCl ₃	Merck	Destillation	P ₄ O ₁₀
CS ₂	Fluka	Destillation	P ₄ O ₁₀
C ₆ D ₆	Aldrich		
Hexan	Merck	Destillation	Na
Pentan	Merck	Destillation	Na
SO ₂	Messer Griesheim	Kondensation	CaH ₂
Toluol	Merck	Kondensation	Na

5.3 Analysenmethoden

5.3.1 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden an einem VARIO-EL der Firma ELEMENTAR im CHNS-Modus durchgeführt. Die Chlor- Brom- und Iodbestimmungen erfolgte nach Schöniger mit der O₂-Kolben-Methode.

5.3.2 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren an einem BÜCHI B540 Schmelzpunktgerät bestimmt.

5.3.3 Schwingungsspektroskopie

5.3.3.1 Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden an einem NICOLET 520 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden entweder auf KBr-Platten oder als Nujolverreibung zwischen CsI-Platten vermessen. In Tabelle 56 sind die benutzten Abkürzungen für die Bandenintensitäten und in Tabelle 57 die Schwingungsarten aufgeführt.

Tabelle 56 Bandenintensitäten und –formen

Abkürzung	Bezeichnung	Intensität / Gestalt
vw	very weak	sehr schwach
w	weak	schwach
m	medium	mittel
s	strong	stark
vs	very strong	sehr stark
sh	shoulder	Schulter
br	broad	breit

5.3.3.2 Ramanspektroskopie

Zur Aufnahme von Ramanspektren stand ein Gerät Spektrum 2000R NIR FT-Raman der Firma PERKIN ELMER ausgestattet mit einem Nd:YAG-Laser mit einer maximalen Leistung von 750 mW zur Verfügung. Die Anregungswellenlänge lag bei 1064 nm. Entsprechend der Stabilität der Proben konnte die Laserleistung variabel eingestellt werden. Die Proben wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren (Durchmesser: 4 mm) vermessen. Zur Aufnahme hochexplosiver Substanzen wurde zum Schutz der optischen Einrichtungen ein Laserlicht-durchlässiger Schutzschild verwendet. Heizexperimente erfolgten in einer Ventacon-Hochtemperaturzelle. Tieftemperaturmessungen wurden in einer Ventacon-Tieftemperaturzelle durchgeführt.

In den Ramandatenlisten sind die relativen Intensitäten in Klammern gesetzt angegeben, wobei dem intensivsten *Peak* der Wert 100 zugeordnet wurde. Die Daten sind als Wellenzahlen in cm^{-1} angegeben. In Tabelle 57 sind die Schwingungsarten aufgeführt.

Tabelle 57 Schwingungsarten

Abkürzung	Schwingungsart	Abkürzung für Deformations- schwingungen	Schwingungsart
v	Valenzschwingung	wag.	Kippschwingung (" <i>wagging</i> ")
δ	Deformationsschwingung	bend.	Spreizschwingung (" <i>bending</i> ")
as	antisymmetrisch	rock.	Pendelschwingung (" <i>rocking</i> ")
s	symmetrisch	twist	Torsionsschwingung
		i.p.	<i>in-plane</i> -Schwingung
		o.p.	<i>out-of-plane</i> -Schwingung

5.3.4 Kernresonanzspektroskopie

In der Kernresonanzspektroskopie entsprechen positive δ -Werte einer Hochfrequenz- bzw. Tieffeldverschiebung und negative δ -Werte entsprechend umgekehrt.

5.3.4.1 Lösungs-NMR-Spektroskopie

^1H - ^{13}C -, ^{19}F -, ^{14}N - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden an einem EX400 Gerät der Firma JEOL mit einer Anregungsfrequenz von 400 (^1H), 100.6 (^{13}C), 376.1 MHz (^{19}F), 28.9 MHz (^{14}N) bzw. 161.8 (^{31}P) gemessen. Als externer Standard diente Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C), Freon-11 (^{19}F), Nitromethan (^{14}N) bzw. 85 %ige Phosphorsäure (^{31}P). ^{11}B -NMR-Spektren wurden an einem JEOL EX270 mit Anregungsfrequenz von 86.7 MHz gemessen. Als externer Standard wurde $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ verwendet.

5.3.4.2 Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie

Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen im flüssigen Zustand sind die NMR-Parameter "chemische Verschiebung" und "Kopplungskonstante" ${}^nJ_{\text{A-B}}$ (n = Anzahl der Bindungen zwischen den Kernen A und B) leicht zugänglich und lassen sich so oft bequem und direkt in chemische Information umsetzen.¹⁶⁹

Wegen des anisotropen Verhaltens vieler gelöster Teilchen oder Festkörper sind für eine bestimmte Kernsorte (z.B. ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P) nicht nur Resonanzen zu erwarten, die einer unterschiedlichen chemischen Umgebung entsprechen, sondern auch solche Resonanzen, die aus der unterschiedlichen Orientierung der Teilchen relativ zum äußeren Feld B_0 resultieren

(zur Anisotropie der chemischen Verschiebung). Eine weitere Komplikation beruht auf der anisotropen Wechselwirkung der magnetisch aktiven Kerne untereinander: Das können indirekte (über Elektronendichte vermittelte nJ) oder (im Festkörper) auch direkte, durch den Raum wirkende Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sein. Enthält die zu untersuchende Probe außerdem Kerne mit einem Quadrupolmoment ($I \geq 1$; z.B. ^{11}B , ^{71}Ga), so beeinflussen anisotrope Wechselwirkungen des Quadrupols mit einem elektrischen Feldgradienten Linienform und Anzahl der Resonanzen [z.B. ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br , ^{81}Br (alle $I = 3/2$) in Chlor- bzw. Bromverbindungen].¹⁶⁹

In Lösung sorgt die Brownsche Molekularbewegung für eine weitgehende Ausmittlung anisotroper Effekte, so daß Kerne mit $I = 1/2$ (d.h. mit symmetrischer Ladungsverteilung im Kern) im allgemeinen NMR-Spektren mit sehr hoher Auflösung liefern. Die Linienbreite der Resonanzsignale ist dann sehr gering ($\Delta\nu_{1/2} \leq 0.1$ Hz, entsprechend einer Energiedifferenz der betroffenen Zustände von ca. 10^{-13} J mol $^{-1}$). Dagegen können die Linien von Festkörpern bis zu mehrere Kilohertz (kHz) breit sein. Bei jedem NMR-Experiment wird eine gerichtete makroskopische Magnetisierung induziert, deren zeitliche Änderung man mit zwei unabhängigen Zeitkonstanten T_1 und T_2 beschreibt. Die Halbwertszeit T_1 (longitudinale Relaxationszeit) gibt Auskunft über die Dauer der Wiederherstellung der Boltzmann-Verteilung der betroffenen Energiezustände eines Kerns. Bei diesem Prozeß wird mit der Umgebung des Kerns Energie ausgetauscht ("Spin-Gitter"-Relaxation). Die Halbwertszeit T_2 (transversale Relaxationszeit) kennzeichnet das Abklingen der Intensität der induzierten Magnetisierung und ist ein entropischer Prozeß. Damit bestimmt die Konstante T_2 die Linienbreite $\Delta\nu_{1/2}$ der Resonanzsignale, während T_1 die Wiederholungsrate des NMR-Experiments determiniert.¹⁶⁹

In flüssiger Phase ist $T_1 \geq T_2$, und für Kerne mit $I = 1/2$ wird für T_1 und T_2 eine Zeitspanne zwischen ca. 10^{-1} und 10^{-2} s als normal angesehen. Im Festkörper dagegen können direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu sehr kurzen T_2 -Werten führen, gleichbedeutend mit extremen Linienbreiten im Bereich von mehreren Kilohertz. Andererseits sind im Festkörper besonders jene Relaxationsmechanismen wenig effizient, die zur Verkürzung von T_1 in Flüssigkeiten beitragen: In Lösung führt die schnelle Eigenbewegung der Teilchen zu einer hochfrequenten Fluktuation lokaler Magnetfelder, wodurch Übergänge zwischen Zuständen ausgelöst werden können.¹⁶⁹

Die Attraktion von NMR-Messungen an Festkörpern wird somit durch drei Probleme, die in Lösung im allgemeinen kein ernsthaftes Hindernis darstellen, erheblich beeinträchtigt:

- (a) die Anisotropie der chemischen Verschiebung,
- (b) starke anisotrope, direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (*d.h.* kurze transversale Relaxationszeiten T_2),
- (c) lange longitudinale Relaxationszeiten T_1 .

Die beiden ersten Punkte führen dazu, daß sich die Signalintensität über einen großen Bereich (mehrere Kilohertz) verteilt. Andererseits ist die rasche Akkumulation vieler Spektren nicht möglich, da T_1 lang ist. Für jeden Ausweg aus diesem Dilemma muß eine gleichzeitige Umgehung der drei Probleme angestrebt werden. Das MAS-NMR-Experiment führt in vielen Fällen zu einer befriedigenden Lösung.¹⁶⁹

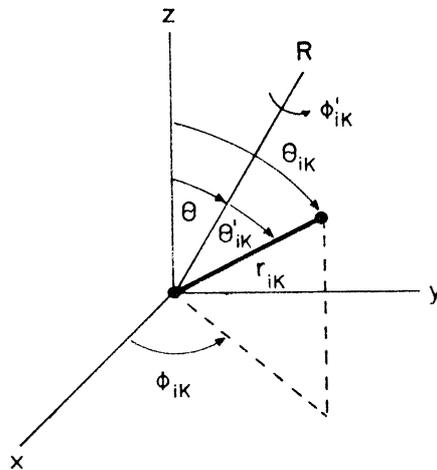
Die Anisotropie der chemischen Verschiebung trägt je nach Art des Festkörpers (*z.B.* kristallin oder amorph) nach der Umgebung des Kerns X und auch nach dem Bereich der chemischen Verschiebung δ für den Kern X mehr oder weniger zur Linienbreite der X-Resonanzen bei. Jeder magnetisch aktive X-Kern produziert ein lokales magnetisches Feld, das eine Komponente in Richtung des äußeren Magnetfeldes B_0 (z-Richtung) besitzt. Diese Komponente wechselt in Abhängigkeit von der Richtung dieses lokalen Feldes ihr Vorzeichen, und nimmt bei einem Winkel von $\theta = 54^\circ 44'$ den Wert null an, entsprechend dem Faktor $(1 - 3 \cos^2 \theta)$ für die Richtungsabhängigkeit.

Den Faktor $1 - 3 \cos^2 \theta$ erhält man aus dem Term

$$3 \cos^2 \theta_{ik} - 1 = \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta)(1 - 3 \cos^2 \theta'_{ik}) \\ + \frac{3}{2} \sin 2\theta \sin 2\theta'_{ik} \cos(\omega_r t) \\ + \frac{3}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \theta'_{ik} \cos(2\omega_r t)$$

Dabei entspricht θ dem Winkel zwischen der Rotationsachse (R) und dem Magnetfeld B_0 , θ'_{ik} dem Winkel zwischen der Rotationsachse und dem Spinvektor r_{ik} und ω_r der Winkelgeschwindigkeit ($\phi'_{ik}(t) = \omega_r t$; Abb. 59).

Abb. 59 Darstellung der Winkel, die die anisotrope interne Rotation des Spinvektors r_{iK} beschreiben.

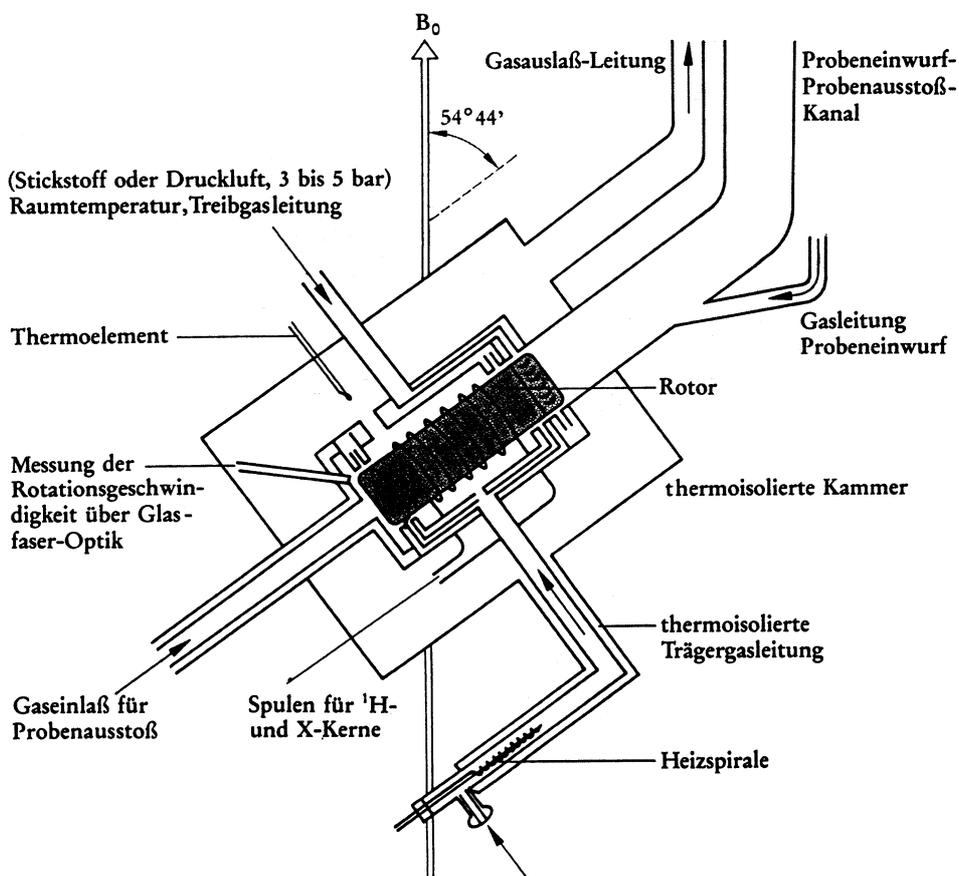


Dieser Winkel $\theta = 54^\circ 44'$ wird als magischer Winkel (*magic angle*) bezeichnet. Die Probe rotiert in der Meßanordnung um eine Achse, die mit B_0 den *magic angle* bildet. Bei hinreichend schneller Rotation (*spinning*) nehmen im zeitlichen Mittel alle Vektoren in der Probe den Winkel $\theta = 54^\circ 44'$ zu B_0 ein, so daß anisotrope Wechselwirkungen sowohl der Kerne untereinander, als auch zwischen den Kernen X und dem äußeren Magnetfeld B_0 unwirksam werden. Damit läßt sich also das Problem der Anisotropie der chemische Verschiebung lösen. Gleichzeitig werden noch schwache heteronukleare und homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eliminiert und reduziert.¹⁶⁹

Die Rotationsgeschwindigkeiten müssen den zu erwartenden Differenzen der chemischen Verschiebungen (unter Berücksichtigung der Anisotropie der chemischen Verschiebung) für die verschiedenen X-Kerne entsprechen. Für die Aufnahme von MAS-NMR-Spektren sind daher Rotationsfrequenzen der Probe von $\omega_{\text{rot}} \geq 6$ kHz erforderlich. Andernfalls kommt es zu Linienverbreiterung und beträchtlichen Verlusten an Signalintensität, die sich in den sogenannten Rotationsseitenbanden ("*spinning side bands*") wiederfinden kann.

In Abb. 60 ist der Aufbau eines MAS-Probenkopfs schematisch dargestellt. Die Rotation wird durch Stickstoff oder Preßluft erzeugt und mit einer "double air bearing" unterstützt. In solchen oder ähnlich konstruierten Probenköpfen werden Rotationsgeschwindigkeiten von bis zu ca. 36 kHz erreicht. Die dafür konstruierten Rotoren haben einen Durchmesser von 2,5, 4, 5 oder 7 mm und bestehen aus Kunststoffen (Delrin, Kel-F) oder Keramik (Macor, Al_2O_3 , ZrO_2 , BN, Si_3N_4).¹⁶⁹

Abb. 60 Schematische Darstellung des Aufbaus eines MAS-Probenkopfs.



Der Phosphor mit dem ^{31}P -Kern (100 % natürliche Häufigkeit; $I = 1/2$) ist für NMR-Messungen ein sehr attraktives Element. Der Reichtum der bereits vorhandenen direkten Strukturinformationen ermöglicht häufig eine Korrelation der NMR-Parameter für den Festkörper mit den Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen. Die komplementären Erkenntnisse erlauben daher oft einen tieferen Einblick in die Natur der chemischen Bindung. Die ^{31}P -NMR-MAS-Spektren der Verbindungen $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{E}_4^-$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ wurden bei 162.0 MHz mit Rotationsfrequenzen zwischen 8 und 12 kHz

mit einem BRUKER MSL-400 NMR-Spektrometer unter Magic-angle-spinning-Bedingungen (MAS) gemessen. Es wurde dafür eine "standard double-bearing"-MAS-Sonde für 4 mm-Rotoren benutzt. Es wurde eine Ein-Puls-Datenaufnahme mit einer Pulsbreite von 1 μ s (korrespondierend zu 25° *Flip*-Winkel) und typischen Pulswiederholungen von 5 – 10 s angewendet. Die Proben wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer *Glove-Box* in 4 mm-Zirkondioxid-Rotoren gefüllt. Als externer Standard diente 85 % ige Phosphorsäure ($\delta = 0$). Spektrensimulationen wurden mit dem PC-Programm WINFIT des BRUKER-WINNMR-Software-Pakets ausgeführt.

Die ^{31}P -NMR-MAS-Spektren der Verbindungen $\text{PBr}_4^+\text{AsF}_6^-$, $\text{PX}_4^+\text{EBr}_4^-$ (X = Br, I; E = Al, Ga), $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$, $(\text{P}_4\text{E}_3)\cdot(\text{BX}_3)$ (E = S, Se; X = Br, I) und $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{NbCl}_5)$, sowie der Produkte von Reaktion 5 – 8 wurden bei 202.5 MHz bei Rotationsfrequenzen bis zu 35 kHz an einem BRUKER DSX-AVANCE-500-FT-NMR-Spektrometer unter schnellen Rotationsbedingungen über dem *magic-angle* (MAS) gemessen. Es wurde eine "standard double-bearing"-MAS-Sonde für 2.5 mm-Rotoren aus Zirkondioxid benutzt. Es wurde eine Ein-Puls-Datenaufnahme mit einer zyklischen Phasenverschiebung und eine 90°-Pulslänge von 2 μ s angewendet. Zur Ermittlung der relativen Signalintensitäten wurde die Wartezeit zwischen den *Scans* in Abhängigkeit von der Spingitter-Relaxationszeit auf Werte zwischen 5 s und 300 s gesetzt. Die ^{31}P -Spektren wurden auf 85 %ige H_3PO_4 in CDCl_3 referenziert.

Das ^{71}Ga -NMR-Spektrum von Reaktionsprodukt 3 wurde ebenfalls an einem BRUKER DSX-AVANCE-500-FT-NMR-Spektrometer bei 152.5 MHz bei einer Rotationsfrequenz von 27 kHz gemessen. Es wurde mit einer Hahn-Echo-Sequenz (90° – T_1 – 180° – T_1 – Akquisition) 16fach phasenzuklysiert. Der Interpulsabstand wurde invers zur Rotationsfrequenz ($\omega_{\text{rot}} = 27$ kHz) gesetzt. Die 90°- (1.6 μ s) und 180°-Pulse (3.1 μ s) wurden auf maximale Signalintensität eingestellt. Isotrope ^{71}Ga -chemische Verschiebungen sind in ppm relativ zu einem externen Standard einer 1.0 molaren Lösung von $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$.

Aufgrund schneller Rotationsbedingungen ($\omega_{\text{rot}} > 20$ kHz) enthalten die auf dem BRUKER DSX-AVANCE-500-FT-NMR-Spektrometer aufgenommenen Spektren nur wenige Rotationsseitenbanden, welche eindeutig von den isotropen chemischen Verschiebungen unterschieden werden können. Daher konnten die Werte der isotropen chemischen Verschiebungen der ^{31}P -Kerne der untersuchten Verbindungen direkt – ohne Simulation bezüglich der Anisotropie der chemischen Verschiebung – den Spektren entnommen werden. Überlappende Signale wurden durch ein Pseudo-Voigt-Profil entfaltet.

5.3.5 Röntgenstrukturanalyse

5.3.5.1 Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen

Die Daten der Verbindungen $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$, $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$, $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ wurden auf einem SIEMENS P4 Diffraktometer mit einem SMART Area-Detektor unter Benutzung von monochromatischer Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gesammelt. Absorptionskorrekturen wurden mit SADABS¹⁷⁰ durchgeführt. Strukturlösung und -verfeinerung wurden unter Benutzung der Programmsysteme SHELXS97¹⁷¹ bzw. SHELXL97¹⁷² durchgeführt. Wasserstoff-Atome wurden auf chemisch sinnvolle Positionen berechnet.

Die Röntgendaten von $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$, $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$, $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$, $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ wurden auf einem STOE IPDS Diffraktometer, die Röntgendaten von $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer unter Benutzung von monochromatischer Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gesammelt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (SIR97¹⁷³) gelöst und mit "full-matrix least squares"-Prozeduren mit Hilfe von SHELXL97¹⁷² verfeinert. Wasserstoff-Atome wurden in idealisierten Lagen nach einem "riding model" verfeinert.

Detaillierte kristallographische Daten sowie die Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter aller Röntgenstrukturanalysen sind im Anhang (7.1 – 7.6) zusammengefaßt.

5.3.5.1 Röntgenstrukturanalyse an Pulvern

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ und $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$ wurden in Debye-Scherrer-Geometrie (Glaskapillaren, 0.1 mm Durchmesser) an einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer mit Ge(111)-monochromatisierter Strahlung [$\text{Cu-}K\alpha_1$ für $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$; Mo- $K\alpha_1$ für $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$] erhalten. Die Indizierung der Diffraktogramme gelang mit dem Programm ITO.¹⁷⁴ Aus den beobachteten Bedingungen für das systematische Auftreten von Reflexen ergaben sich als mögliche Raumgruppen $P2_1$ oder $P2_1/m$ für $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ und $Pn2_1a$ oder $Pnma$ für $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$. Unter Annahme der jeweiligen zentrosymmetrischen Raumgruppe wurde die Position aller Atome beider Verbindungen *ab-initio* durch direkte Methoden (Programme EXTRA¹⁷⁵ und SIRPOW¹⁷⁶) bestimmt. Die Rietveld-Verfeinerung der Kristallstrukturen wurde mit dem Programmsystem GSAS¹⁷⁷ durchgeführt. Da das relativ leichte Boratom in $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$ von drei stark streuenden Iodatomen umgeben ist, konnte die Position des Boratoms nicht genau bestimmt werden. Daher wurden die P-B- und B-I-

Abstände unter Verwendung der theoretisch berechneten Abstände (DFT) während der Rietveld-Verfeinerung festgehalten. Im Pulverdiffraktogramm von $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ wurden kleine Menge von α - P_4S_3 beobachtet. Detaillierte kristallographische Daten, Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sowie die Pulverdiffraktogramme von $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ und $(P_4S_3) \cdot (BI_3)$ sind in 7.7 zusammengefasst.

5.4 Reaktionen und Darstellungen

5.4.1 Darstellung von $PBr_4^+AsF_6^-$ (Reaktion 1)

0.61 g PBr_3 (2.25 mmol) wurden in einem Zweikugelkolben unter Rühren bei Raumtemperatur mit 0.97 g $Br_3^+AsF_6^-$ (2.25 mmol) in 15 mL $CFCl_3$ umgesetzt. Es bildete sich eine intensiv braune Lösung von Brom über einem farblosen Niederschlag. Nach 2 h wurde der farblose Feststoff durch Filtration isoliert. $CFCl_3$ und Spuren von Brom wurden am dynamischen Vakuum bei Raumtemperatur abgepumpt. Es verblieb ein homogener, thermisch stabiler, farbloser Feststoff.

Ausbeute: 0.35 g (29 %) eines farblosen Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* 144 – 148°C (Zersetzung). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 697vs; 676m; 580w; 513s; 391s. – *Ramanspektrum* (100 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 701 (4); 675 (28); 577 (5); 512 (8); 368 (61); 307 (13); 266 (100); 153 (66); 106 (34). – *^{31}P -MAS-NMR-Spektrum:* (202.5 MHz; $\omega_{rot} = 25$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 in $CDCl_3$, 25°C) δ [in ppm]: –83 (s).

5.4.2 Darstellung von $PI_4^+AlBr_4^-$ (Reaktion 2)

0.41 g PI_3 (1.00 mmol), 0.20 g IBr (1.00 mmol) und 0.27 g $AlBr_3$ (1.00 mmol) wurden unter Rühren bei Raumtemperatur in 20 mL CS_2 gelöst. Nach 2 h wurde das Lösungsmittel langsam im dynamisch Vakuum entfernt. Es verblieb ein roter Feststoff.

Für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (rote Nadeln) wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer Lösung von $PI_4^+AlBr_4^-$ in CS_2 erhalten.

Ausbeute: 0.82 g (93 %) eines roten Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* 109°C (Zersetzung). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 393vs, br; 207w. – *Ramanspektrum* (100 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 392 (16, br); 210 (11); 165 (100); 114 (11); 98

(44); 71 (3). – ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum: (202.5 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 20$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 in CDCl_3 , 25°C) δ [in ppm]: –416 (s). – Einkristallröntgenstrukturanalyse: s. Anhang 7.1.

5.4.3 Umsetzung von PI_3 mit IBr und GaBr_3 (Reaktion 3)

Die Reaktion wurde in vollständiger Analogie zu 5.4.2 durchgeführt. Ausgangsverbindungen: 0.41 g PI_3 (1.00 mmol), 0.20 g IBr (1.00 mmol), 0.31 g GaBr_3 (1.00 mmol). Es verblieb ein roter Feststoff.

Ausbeute: 0.79 g eines roten Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* 86°C (Zersetzung). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 390s; 278s; 263vs; 240s; 207w. – *Ramanspektrum* (100 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 393 (17); 263 (3); 207 (9); 163 (100); 105 (18); 96 (26); 74 (3). – ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum: (202.5 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 25$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 in CDCl_3 , 25°C) δ [in ppm]: –312 (s); –344 (s); –358 (s); –376 (s); –387 (s). – ^{71}Ga -MAS-NMR-Spektrum: (152.5 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 27$ kHz, rel. zu 1.0 M Lösung von $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 25°C) δ [in ppm]: 37 (s); –64 (s).

5.4.4 Darstellung von $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$ (Reaktion 4)

Die Reaktion wurde in vollständiger Analogie zu 5.4.2 durchgeführt. Ausgangsverbindungen: 0.82 g PI_3 (2.00 mmol), 0.32 g ICl (2.00 mmol), 0.27 g AlCl_3 (2.00 mmol). Es verblieb ein orangefarbener Feststoff.

Für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (rote Prismen) wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer Lösung von $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$ in CS_2 erhalten.

Ausbeute: 0.97 g (69 %) eines orangefarbenen Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* 70°C (Zersetzung). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 496s, br; 399vs, br; 354w; 207w. – *Ramanspektrum* (100 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 400 (17); 394 (17); 350 (14); 219 (24); 169 (100); 134 (26); 98 (25). – ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum: (202.5 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 20$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 in CDCl_3 , 25°C) δ [in ppm]: –456 (s). – Einkristallröntgenstrukturanalyse: s. Anhang 7.1.

5.4.5 Umsetzung von PBr_3 mit $\text{I}_3^+\text{AsF}_6^-$ (Reaktion 5)

0.27 g PBr_3 (1.00 mmol) wurden in einem Zweikugelkolben unter Rühren bei Raumtemperatur mit 0.57 g $\text{I}_3^+\text{AsF}_6^-$ (1.00 mmol) in 15 mL CFCl_3 umgesetzt. Es bildete sich eine intensiv violette Lösung über einem hellbraunen Niederschlag. Nach 24 h wurde der hellbraune Feststoff durch Filtration isoliert, wobei die Lösung mehrere Male zurückkondensiert und wieder filtriert wurde, bis die Lösung über dem hellbraunen Niederschlag nur noch wenig verfärbt war. CFCl_3 und Spuren anderer Nebenprodukte wurden am dynamischen Vakuum bei Raumtemperatur abgepumpt. Es verblieb ein homogener, thermisch stabiler, hellbrauner Feststoff.

Ausbeute: 0.31 g. – *Schmelzpunkt:* 146°C (Zersetzung) eines hellbraunen Feststoffs. – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 699vs; 674s; 578w; 513w; 498m; 466m; 397vs; 242w. – *Ramanspektrum* (30 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 674 (39); 368 (20); 265 (97); 240 (100); 154 (69); 141 (64); 136 (68); 105 (81). – *^{31}P -MAS-NMR-Spektrum:* (202.5 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 25$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 in CDCl_3 , 25°C) δ [in ppm]: –83 (s); –195 (s); –315 (s).

5.4.6 Umsetzung von PBr_3 mit $\text{I}_3^+\text{SbF}_6^-$ (Reaktion 6)

Die Reaktion wurde in vollständiger Analogie zu 5.4.5 durchgeführt. Ausgangsverbindungen: 1.04 g PBr_3 (3.84 mmol), 2.37 g $\text{I}_3^+\text{SbF}_6^-$ (3.84 mmol). Es verblieb ein homogener, thermisch stabiler, hellbrauner Feststoff.

Ausbeute: 1.25 g eines hellbraunen Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* 90°C (Zersetzung). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 657vs; 643s; 511vs; 497m; 464m; 288vs; 239w. – *Ramanspektrum* (30 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 643 (32); 512 (8); 264(81); 237 (100); 152 (53); 108 (54). – *^{31}P -MAS-NMR-Spektrum:* (202.5 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 25$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 in CDCl_3 , 25°C) δ [in ppm]: –33 (s); –81 (s); –196 (s).

5.4.7 Umsetzung von PBr_3 mit IBr und AlBr_3 (Reaktion 7)

Die Reaktion wurde in vollständiger Analogie zu 5.4.2 durchgeführt. Ausgangsverbindungen: 0.27 g PBr_3 (1.00 mmol), 0.20 g IBr (1.00 mmol), 0.27 g AlBr_3 (1.00 mmol). Es verblieb ein brauner Feststoff.

Ausbeute: 0.51 g eines brauner Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* 97°C (Zersetzung). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 502s; 486m; 456m; 386vs; 376vs; 266w; 226m; 210m. – *^{31}P -MAS-NMR-Spektrum:* (202.5 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 30$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 in CDCl_3 , 25°C) δ [in ppm]: –79 (s); –167 (s); –250 (s); –331 (s).

5.4.8 Umsetzung von PBr_3 mit IBr und GaBr_3 (Reaktion 8)

Die Reaktion wurde in vollständiger Analogie zu 5.4.2 durchgeführt. Ausgangsverbindungen: 0.27 g PBr_3 (1.00 mmol), 0.20 g IBr (1.00 mmol), 0.31 g GaBr_3 (1.00 mmol). Es verblieb ein orangefarbener Feststoff.

Ausbeute: 0.59 g eines orangefarbenen Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* 67 – 69°C (Zersetzung), – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 500s, br; 482m; 447m; 392vs; 274vs; 222m; 207w. – *Ramanspektrum* (100 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 503 (2); 486 (5); 452 (6); 278 (2); 250 (19); 210 (51); 223 (100); 149 (6); 138 (39); 124 (47). – *^{31}P -MAS-NMR-Spektrum:* (202.5 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 30$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 in CDCl_3 , 25°C) δ [in ppm]: –68 (s); –74 (s); –78 (s); –80 (s); –155 (s); –170 (s); –254 (s).

5.4.9 Kristallisation von $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$

$\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$ wurde nach Literaturvorschrift dargestellt.⁷

Für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (rote Nadeln) wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer Lösung von $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$ in CS_2 erhalten. – Einkristallröntgenstrukturanalyse: s. Anhang 7.1.

5.4.10 Darstellung von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{AlI}_4^-$ (Reaktionen 9 und 10)

Darstellung 1 (Reaktion 9): 0.82 g PI_3 (2.00 mmol) und 0.41 g AlI_3 (1.00 mmol) wurden unter Rühren bei Raumtemperatur in 15 mL CS_2 gelöst. Nach 24 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum langsam entfernt, wobei ein dunkelroter Feststoff entstand.

Ausbeute: 1.13 g (92 %) eines dunkelroten Feststoffs.

Darstellung 2 (Reaktion 10): 0.57 g P_2I_4 (1.00 mmol), 0.25 g I_2 (1.00 mmol) und 0.41 g AlI_3 (1.00 mmol) wurden unter Rühren und bei Raumtemperatur in 15 mL CS_2 gelöst. Nach 24 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum langsam entfernt, wobei ein dunkelroter Feststoff entstand.

Ausbeute: 1.08 g (88 %) eines dunkelroten Feststoffs.

Schmelzpunkt: 90°C (Zersetzung). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 393m; 382m; 346sh; 317br; 209m. – *Ramanspektrum* (30 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 390 (10); 384 (20); 348 (5); 324 (10); 210 (100); 147 (20); 129 (60); 97 (40); 89 (20). – *^{31}P -MAS-NMR-Spektrum:* (162.0 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 12.5$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 , 25°C) δ [in ppm]: 114 (s); -142 (s).

5.4.11 Darstellung von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$ (Reaktionen 11 und 12)

Darstellung 1 (Reaktion 11): Die Reaktion wurde in vollständiger Analogie zu 5.4.10 durchgeführt. Ausgangsverbindungen: 0.84 g PI_3 (2.00 mmol), 0.45 g GaI_3 (1.00 mmol). Es blieb ein roter Feststoff zurück.

Ausbeute: 1.10 g (86 %) eines roten Feststoffs.

Darstellung 2 (Reaktion 12): Die Reaktion wurde in vollständiger Analogie zu 5.4.10 durchgeführt. Ausgangsverbindungen: 0.57 g P_2I_4 (1.00 mmol), 0.25 g I_2 (1.00 mmol), 0.45 g GaI_3 (1.00 mmol). Es blieb ein roter Feststoff zurück.

Für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (rote unregelmäßige Kristalle) wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer Lösung von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$ in CS_2 erhalten.

Ausbeute: 1.10 g (86 %) eines roten Feststoffs.

Schmelzpunkt: 111°C (Zersetzung). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 392m; 380m; 343m; 314br; 231s; 224s; 209vs. – *Ramanspektrum* (30 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 389 (10); 382 (20); 347 (5); 321 (20); 209 (100); 143 (30); 129 (80); 97

(50); 88 (20). – ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum (162.0 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 12.5$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 , 25°C) δ [in ppm]: 112 (s); –142 (s). – Einkristallröntgenstrukturanalyse: s. Anhang 7.2.

5.4.12 Darstellung von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{InI}_4^-$ (Reaktionen 13 und 14)

Darstellung 1 (Reaktion 13): Die Reaktion wurde in vollständiger Analogie zu 5.4.10 durchgeführt. Ausgangsverbindungen: 0.84 g PI_3 (2.00 mmol), 0.50 g GaI_3 (1.00 mmol). Es blieb ein roter Feststoff zurück.

Ausbeute: 1.10 g (86 %) eines roten Feststoffs.

Darstellung 2 (Reaktion 14): Die Reaktion wurde in vollständiger Analogie zu 5.4.10 durchgeführt. Ausgangsverbindungen: 0.57 g P_2I_4 (1.00 mmol), 0.25 g I_2 (1.00 mmol), 0.50 g GaI_3 (1.00 mmol). Es blieb ein roter Feststoff zurück.

Ausbeute: 1.28 g (99 %) eines roten Feststoffs.

Schmelzpunkt: 84°C (Zersetzung). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 389m; 380s; 347m; 314br; 211vs. – *Ramanspektrum* (30 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 389 (10); 381 (10); 346 (5); 323 (20); 210 (100); 138 (40); 127 (90); 98 (50); 85 (20). ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum (162.0 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 12.5$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 , 25°C) δ [in ppm]: 112 (s); –139 (s).

5.4.13 Darstellung von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$ (Reaktion 15)

In einen Zweikugelnkoben mit 0.13 g AlCl_3 (1.00 mmol) in 15 mL CH_2Cl_2 wurden bei –196°C 0.06 g Me_2PH (1.00 mmol) und 0.04 g HCl (1.00 mmol) kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde dann auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt und gefiltert. Nach Einengen der Lösung entstanden bei –20°C farblose Kristalle.

Ausbeute: 0.17 g (73 %) farbloser Kristalle. – *Schmelzpunkt:* 115°C. – *Elementaranalyse:* $\text{C}_2\text{H}_8\text{AlCl}_4\text{P}$ [463.702], C 10.5 % (ber. 10.4 %), H 3.4 % (ber. 3.6 %). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 3009vs; 2480s; 2461m; 1589m; 1486m; 1474m; 1440s; 1440s; 1311vs; 1300vs; 1261vs; 1125s, br; 1088s, br; 1065s, br; 997s; 965s, br; 952s, br; 798vs; 737s; 705m; 689s; 486vs, br; 351w; 265vw. – *Ramanspektrum* (200 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 3067 (16); 3009 (33); 2930 (100); 2482 (16); 2460 (84); 1589 (8); 1401 (11); 1086 (7); 1064 (10); 1011 (12); 1000 (22); 797 (22); 706 (48); 510 (9); 350 (77); 259 (16); 180 (24); 128 (35). – ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , rel. zu TMS) δ [in ppm]: 4.46

(br, s, PH_2); 2.10 (d, CH_3). – ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , rel. zu TMS) δ [in ppm]: 29.7 (s, CH_3). – ^{31}P -NMR (161.8 MHz, CD_2Cl_2 , rel. zu 85 % H_3PO_4) δ [in ppm]: –34.4 (s). – Einkristallröntgenstrukturanalyse: s. Anhang 7.3.

5.4.14 Darstellung von $\text{Ph}_3\text{P}\text{-PBr}_2^+\text{Br}^-$ (Reaktion 16)

Zu einer Lösung von 0.26 g Ph_3P (1.00 mmol) in 20 mL CS_2 wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.27 g PBr_3 (1.00 mmol) in 20 mL CS_2 getropft. Es bildete sich ein orangefarbener Niederschlag, der nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur mit 20 mL CS_2 gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.52 g (98 %) eines orangefarbenen Feststoff. – *Schmelzpunkt:* $> 300^\circ\text{C}$. – *Elementaranalyse:* $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{P}_2$ [532.977], C 34.1 % (ber. 40.6 %), H 2.5 % (ber. 2.8 %), Br 45.6 % (ber. 45.0 %) – *Ramanspektrum* (80 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 3055 (32); 1584 (21); 1186 (5); 1164 (6); 1106 (8); 1095 (9); 1028 (12); 999 (33); 728 (4); 691 (5); 615 (7); 538 (36); 438 (27); 380 (19); 349 (25); 243 (100); 160 (7); 115 (29). – *^{31}P -MAS-NMR-Spektrum:* (202.5 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 15$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 in CDCl_3 , 25°C) δ [in ppm]: 231.4 (s); 41.7 (s).

5.4.15 Darstellung von $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ (Reaktion 17)

$\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ wurde durch Zugabe von 1.56 g BBr_3 (6.23 mmol) zu 1.57 g PCl_3 (11.40 mmol) unter Rühren bei -40°C dargestellt. Es bildete sich unmittelbar nach der Zugabe eine farblose Feststoff. Überschüssiges PCl_3 wurde bei -30°C im dynamischen Vakuum entfernt.

Ausbeute: 1.50 g (44 %) eines farblosen Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* $35 - 42^\circ\text{C}$ (Zersetzung). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 689s; 600br; 588vs; 465sh; 302m; 231m. – *Ramanspektrum* (100 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 693 (0.5, br); 671 (0.5, br); 602 (2); 590 (0.5); 463 (4); 301 (10); 231 (6); 224 (5); 168 (1); 164 (1); 131 (6); 128 (5). *^{31}P -MAS-NMR-Spektrum* (162.0 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 8.1$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 , 25°C) δ in ppm: 105.3 (s).

5.4.16 Darstellung von $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ (Reaktion 18)

$\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ wurde durch Zugabe von 1.57 g PCl_3 (11.40 mmol) zu 0.92 g BI_3 (2.35 mmol) unter Rühren bei -40°C dargestellt. Es bildete sich unmittelbar nach der Zugabe eine farblosere Feststoff. Überschüssiges PCl_3 wurde bei -30°C im dynamischen Vakuum entfernt.

Ausbeute: 1.30 g (95%) eines farblosen Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* 0°C (Zersetzung). – *Ramanspektrum* (50 mW, -40°C) ν [in cm^{-1}]: 576 (3); 588 (3); 451 (7); 281 (8); 224 (6); 168 (10); 150 (5); 114 (3); 101 (5); 71 (1).

Oberhalb von 0°C zersetzt sich $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ unter Halogenaustausch. Der farblose Feststoff verfärbt sich dabei gelb. Die Verunreinigung im Ramanspektrum bei 673 cm^{-1} ist Zersetzungsprodukten zuzuordnen.

5.4.17 Darstellung von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ (Reaktion 19)

1.66 g PBr_3 (6.13 mmol) in 10 mL CS_2 gelöst wurden bei -40°C unter Rühren zu einer Lösung von 1.76 g BBr_3 (7.03 mmol) in 10 mL CS_2 zugetropft. Es bildete sich unmittelbar nach der Zugabe ein farblosere Niederschlag. Nach 15 Minuten wurde der Niederschlag gefiltert und bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum getrocknet.

Für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (farblose Prismen) wurden durch Sublimation von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ erhalten.

Ausbeute: 2.64 g (83 %) eines farblosen Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* 61°C (Zersetzung). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 687s; 652vs; 626s; 472vs; 421m; 380vs; 234w. – *Ramanspektrum* (100 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 650 (0.5); 627 (0.5); 484 (1); 475 (0.5); 374 (3); 235 (10); 186 (2); 169 (4); 131 (1); 102 (4); 73 (0.5). – *^31P -MAS-NMR-Spektrum* (162.0 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 12\text{ kHz}$, rel. zu 85 % H_3PO_4 , 25°C) δ [in ppm]: 76.9 (s). – Einkristallröntgenstrukturanalyse: s. Anhang 7.4.

5.4.18 Darstellung von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ (Reaktion 20)

$\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ wurde durch Zugabe einer Lösung von 0.42 g PBr_3 (1.55 mmol) in 10 mL CS_2 zu einer Lösung von 0.61 g BI_3 (1.55 mmol) in 10 mL CS_2 unter Rühren bei -40°C dargestellt. Es bildete sich unmittelbar nach der Zugabe ein gelber Niederschlag. Nach 15 Minuten wurde der Niederschlag gefiltert und bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.92 g (90 %) eines gelben Feststoffs. *Schmelzpunkt:* 150°C (Zersetzung). – *Ramanspektrum* (50 mW, –40°C) ν [in cm^{-1}]: 616 (0.5, br); 575 (0.5, br); 471 (2); 351 (3); 195 (10); 147 (6); 127 (3); 88 (4).

5.4.19 Darstellung von $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ (Reaktion 21)

$\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ wurde durch Zugabe einer Lösung von 1.63 g PI_3 (3.95 mmol) in 10 mL CS_2 zu einer Lösung von 0.99 g BBr_3 (3.95 mmol) in 10 mL CS_2 unter Rühren bei –40°C dargestellt. Es bildete sich unmittelbar nach der Zugabe ein gelber Niederschlag. Nach 15 Minuten wurde der Niederschlag gefiltert, zweimal mit CS_2 gewaschen und bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum getrocknet.

Kristalle, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Lösen von $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ (0.20 g, 0.30 mmol) in einer Mischung aus 10mL CS_2 und 10mL Pentan bei 50°C erhalten. Langsames Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur führte zur Bildung von gelben Nadeln.

Ausbeute: 2.90 g (51 %) eines gelben Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* 158 – 160°C (Zersetzung). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 647sh; 597sh; 399s; 361m; 333vs; 219m. – *Ramanspektrum* (50 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 656 (0.5, br); 589 (0.5, br); 402 (2); 332 (3); 221 (7); 141 (10); 157 (3); 109 (3); 83 (3); 64 (0.5). – ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum (162.0 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 12$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 , 25°C) δ [in ppm]: –31.0 (s). – Einkristallröntgenstrukturanalyse: s. Anhang 7.4.

5.4.20 Darstellung von $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ (Reaktion 22)

$\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ wurde durch Zugabe einer Lösung von 1.24 g PI_3 (3.01 mmol) in 10 mL CS_2 zu einer Lösung von 1.17 g BI_3 (3.01 mmol) in 10 mL CS_2 unter Rühren bei Raumtemperatur dargestellt. Es bildete sich unmittelbar nach der Zugabe ein orangefarbener Niederschlag. Nach 15 Minuten wurde der Niederschlag gefiltert, und so oft mit CS_2 gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Spuren von CS_2 wurden bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum entfernt.

Ausbeute: 1.88 g (78 %) eines orangefarbenen Feststoff. – *Schmelzpunkt:* >250°C (Zersetzung). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 591m; 565s; 422w; 384vs; 329w; 306s; 288w. – *Ramanspektrum* (30 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]:

592 (0.5); 572 (0.5); 389 (3); 303 (3); 288 (0.5); 163 (10); 126 (6); 120 (6); 93 (2); 75 (1). – ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum (162.0 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 11$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 , 25°C) δ [in ppm]: –41.5 (s).

5.4.21 Darstellung von $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$ (Reaktion 23)

Zu einer Lösung von 0.16 g $n\text{-Pr}_3\text{P}$ (1.00 mmol) in 20 mL Pentan wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.12 g BCl_3 (1.00 mmol) in 20 mL Hexan getropft. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur drei mal mit je 20 mL Pentan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.25 g (90 %) eines farbloser Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* 174 – 175°C. – *Elementaranalyse:* $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BCl}_3\text{P}$ [277.411], C 29.0 % (ber. 26.6 %), H 7.7 % (ber. 7.6 %), Cl 36.8 % (ber. 38.3 %). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 1474m; 1451m; 1401m; 1349m; 1307m; 1261m; 1244m; 1230m; 1089s; 1053m; 1033m; 907m; 859w; 837m; 791s; 774s; 733s; 708vs; 691vs; 672vs; 639m; 610s; 426s; 401s; 331m; 302w; 277w; 256w; 210s. – *Ramanspektrum* (200 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 2966 (54); 2937 (88); 2907 (100); 2874 (56); 2735 (6); 1454 (27); 1406 (12); 1348 (4); 1308 (13); 1243 (8); 1088 (9); 1032 (21); 906 (9); 775 (15); 707 (11); 695 (12); 671 (15); 401 (30); 334 (25); 298 (17); 275 (26); 254 (33); 198 (22); 151 (13); 84 (23). – ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, C_6D_6 , rel. zu TMS) δ [in ppm]: 1.40 (m, $\text{C}_\alpha\text{H}_2$); 1.24 (m, C_βH_2); 0.63 (d von t, $\text{C}_\gamma\text{H}_3$). – ^{13}C -NMR-Spektrum (100.6 MHz, C_6D_6 , rel. zu TMS) δ [in ppm]: 20.5 (d, $\text{C}_\alpha\text{H}_2$); 16.0 (d, C_βH_2); 15.5 (d, $\text{C}_\gamma\text{H}_3$). – ^{31}P -NMR-Spektrum (161.8 MHz, C_6D_6 , rel. zu 85 % H_3PO_4) δ [in ppm]: –3.7 (q, $^1\text{J}_{\text{P-B}} = 156$ Hz). – ^{11}B -NMR-Spektrum (86.7 MHz, C_6D_6 , rel. zu $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$) δ [in ppm]: 2.1 (d, $^1\text{J}_{\text{B-P}} = 158$ Hz).

5.4.22 Darstellung von $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ (Reaktion 24)

Zu einer Lösung von 0.16 g $n\text{-Pr}_3\text{P}$ (1.00 mmol) in 20 mL Pentan wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.25 g BBr_3 (1.00 mmol) in 20 mL Pentan getropft. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur drei mal mit je 20 mL Pentan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet wurde.

Kristalle, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Umkristallisierung aus Toluol erhalten.

Ausbeute: 0.36 g (88 %) eines farbloser Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* 159 – 161°C. – *Elementaranalyse:* C₉H₂₁BBr₃P [136.87], C 26.3 % (ber. 26.3 %), H 5.2 % (ber. 5.2 %), Br 56.5 % (ber. 58.4 %). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm⁻¹]: 1451m; 1401m; 1381w; 1346w; 1304w; 1261m; 1241w; 1229w; 1090s; 1053s; 1031m; 907w; 856m; 801s; 767m; 704s; 660m; 639s; 610vs; 419s; 357m; 235w. – *Ramanspektrum* (150 mW, 25°C) ν [in cm⁻¹]: 2964 (59); 2935 (50); 2903 (100); 2872 (31); 2735 (4); 1451 (14); 1403 (13); 1346 (3); 1306 (7); 1242 (7); 1090 (4); 1031 (9); 905 (3); 770 (8); 709 (19); 661 (8); 640 (6); 616 (14); 490 (24); 277 (18); 235 (38); 195 (18); 163 (23); 150 (30); 114 (11). – ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₆D₆, rel. zu TMS) δ [in ppm]: 1.51 (m, C _{α} H₂); 1.25 (m, C _{β} H₂); 0.63 (d von t, C _{γ} H₃). – ¹³C-NMR-Spektrum (100.6 MHz, C₆D₆, rel. zu TMS) δ [in ppm]: 20.9 (d, C _{α} H₂); 16.1 (d, C _{β} H₂); 15.7 (d, C _{γ} H₃). – ³¹P-NMR-Spektrum (161.8 MHz, C₆D₆, rel. zu 85 % H₃PO₄) δ [in ppm]: –6.7 (q, ¹J_{P-B} = 146 Hz). – ¹¹B-NMR-Spektrum (86.7 MHz, C₆D₆, rel. zu BF₃·OEt₂) δ [in ppm]: –15.7 (d, ¹J_{B-P} = 150 Hz). – Einkristallröntgenstrukturanalyse: s. Anhang 7.5.

5.4.23 Darstellung von *n*-Pr₃P·BI₃ (Reaktion 25)

Zu einer Lösung von 0.16 g *n*-Pr₃P (1.00 mmol) in 20 mL Pentan wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.39 g BI₃ (1.00 mmol) in 20 mL Pentan getropft. Es bildete sich ein hellgelber Niederschlag, der nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur drei mal mit je 20 mL Pentan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.43 g (78 %) eines hellgelben Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* 149 – 153°C. – *Elementaranalyse:* C₉H₂₁BI₃P [551.766], C 20.4 % (ber. 19.6 %), H 4.0 % (ber. 3.8 %) – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm⁻¹]: 1450vs; 1398s; 1380s; 1347m; 1303m; 1231m; 1194w; 1087vs; 1057s; 909w; 853s; 762m; 700s; 653m; 541vs; 417m; 393m; 366m; 349m. – *Ramanspektrum* (100 mW, 25°C) ν [in cm⁻¹]: 2967 (30); 2930 (68); 2892 (81); 2871 (47); 1447 (18); 1403 (9); 1344 (5); 1305 (11); 1240 (8); 1088 (5); 1032 (12); 761 (11); 695 (12); 545 (34); 278 (16); 180 (100); 129 (44); 118 (45); 98 (35). – ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₆D₆, rel. zu TMS) δ [in ppm]: 1.75 (m, C _{α} H₂); 1.32 (m, C _{β} H₂); 0.65 (d von t, C _{γ} H₃). – ¹³C-NMR-Spektrum (100.6 MHz, C₆D₆, rel. zu TMS) δ [in ppm]: 22.7 (d, C _{α} H₂); 16.6 (d, C _{β} H₂); 15.6 (d, C _{γ} H₃). – ³¹P-NMR-Spektrum (161.8 MHz, C₆D₆, rel. zu 85 % H₃PO₄) δ [in ppm]: –16.8 (q, ¹J_{P-B} = 128 Hz). – ¹¹B-NMR-Spektrum (86.7 MHz, C₆D₆, rel. zu BF₃·OEt₂) δ [in ppm]: –74.1 (d, ¹J_{B-P} = 130 Hz).

5.4.24 Darstellung von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ (Reaktion 26)

$(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ wurde durch Zugabe einer Lösung von 0.44 g P_4S_3 (2.00 mmol) in 10 mL CS_2 zu einer Lösung von 0.53 g BBr_3 (2.10 mmol) in 10 mL CS_2 unter Rühren bei Raumtemperatur dargestellt. Die Reaktionslösung wurde anschließend langsam auf -78°C abgekühlt, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete. Der Niederschlag wurde durch Filtration isoliert. Spuren von CS_2 wurden bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum entfernt.

Ausbeute: 0.83 g (88 %) eines gelben Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* 85°C (Zersetzung). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 722m; 531vs; 642m br; 625s, br; 484m; 452m; 431s; 392vs; 358s; 334m; 284w; 222vs. – *Ramanspektrum* (100 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 534 (10); 644 (6); 624 (5); 486 (25); 471 (6); 449 (98); 433 (58); 354 (10); 338 (61); 282 (62); 276 (58); 225 (59); 225 (59); 162 (10); 123 (100); 111 (19). – *^{31}P -MAS-NMR-Spektrum* (202.5 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 34$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 in CDCl_3 in CDCl_3 , 25°C) δ [in ppm]: 135.2 (s, 1); -109.8 (s, 3). – Röntgen-Pulverstrukturanalyse: s. Anhang 7.6.

5.4.25 Darstellung von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$ (Reaktion 27)

$(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$ wurde durch Zugabe einer Lösung von 0.44 g P_4S_3 (2.00 mmol) in 10 mL CS_2 zu einer Lösung von 0.78 g BI_3 (2.00 mmol) in 10 mL CS_2 unter Rühren bei Raumtemperatur dargestellt. Es bildete sich unmittelbar nach der Zugabe ein gelber Niederschlag. Nach 15 Minuten, wurde der Niederschlag gefiltert, und so oft mit CS_2 gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Spuren von CS_2 wurden bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum entfernt.

Ausbeute: 0.99 g (81 %) eines gelben Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* 102°C (Zersetzung). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 566m; 552m; 483m; 464w; 438m; 427s; 390m; 338s; 334s; 270m; 222vs. – *Ramanspektrum* (50 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 676 (4); 566 (5); 548 (8); 487 (43); 464 (6); 438 (100); 425 (49); 339 (53); 334 (64); 269 (32); 224 (30); 176 (1); 161 (64); 129 (6); 101 (29); 88 (13). – *^{31}P -MAS-NMR-Spektrum* (202.5 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 30$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 in CDCl_3 , 25°C) δ [in ppm]: 129.6 (s, 1); -92.0 (s, 2); -96.6 (s, 1). – Röntgen-Pulverstrukturanalyse: s. Anhang 7.6.

5.4.26 Darstellung von $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{NbCl}_5)$ (Reaktion 28)

$(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{NbCl}_5)$ wurde, nach leicht modifizierte Literaturvorschrift,¹¹² durch Zugabe einer Lösung von 0.36 g P_4Se_3 (1.00 mmol) in 10 mL CS_2 zu einer Lösung von 0.27 g NbCl_5 (1.00 mmol) in 10 mL CS_2 unter Rühren bei Raumtemperatur dargestellt. Es bildete sich unmittelbar nach der Zugabe ein dunkelroter Niederschlag. Nach 15 Minuten, wurde der Niederschlag gefiltert und mit CS_2 gewaschen. Spuren von CS_2 wurden bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum entfernt.

Ausbeute: 0.61 g (97 %) eines dunkelroten Niederschlag. – *Schmelzpunkt:* $> 300^\circ\text{C}$. – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 505w; 426m; 396s, br; 388s; 373s; 361vs; 320s; 303m; 228w, 216vw. – *Ramanspektrum* (30 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 506 (9); 428 (5); 410 (5); 385 (44); 382 (44); 372 (100); 360 (23); 343 (9); 319 (4); 303 (5); 230 (22); 215 (32); 192 (12); 169 (12); 157 (19); 138 (29); 127 (45); 96 (4); 85 (4), 77 (4). – *^{31}P -MAS-NMR-Spektrum* (202.5 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 29$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 in CDCl_3 , 25°C) δ [in ppm]: 72.2 (s, 1); -0.2 (s, 1); -97.9 (s, 1); -99.8 (s, 1).

5.4.27 Darstellung von $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ (Reaktion 29)

$(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ wurde durch Zugabe einer Lösung von 0.57 g P_4Se_3 (1.60 mmol) in 10 mL CS_2 zu einer Lösung von 0.75 g BBr_3 (3.00 mmol) in 10 mL unter Rühren bei Raumtemperatur dargestellt. Die Reaktionslösung wurde anschließend langsam auf -78°C abgekühlt, wobei sich eine gelber Niederschlag bildete. Der Niederschlag wurde durch Filtration isoliert. Spuren von CS_2 wurden bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum entfernt.

Ausbeute: 0.83 g (98 %, berechnet für $(\text{P}_4\text{Se}_3)_3\cdot(\text{BBr}_3)_2$) eines gelben Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* 85°C (Zersetzung). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 522m; 649m; 615vs, br; 433m; 425m; 396w; 386m; 378m; 360w; 351m; 335s; 329s; 322s; 242w; 211w. – *Ramanspektrum* (30 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 526 (6, br); 627 (4, br); 484 (5, br); 477 (6, br); 422 (9); 382 (100); 372 (3); 365 (21); 352 (9); 337 (29); 330 (14); 325 (8); 318 (6); 242 (63); 235 (30); 204 (21); 183 (8); 213 (64); 135 (30); 131 (25); 147 (10); 158 (12); 110 (8); 99 (42). – *^{31}P -MAS-NMR-Spektrum* (202.5 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 35$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 in CDCl_3 , 25°C) δ [in ppm]: 121.9 (s, 2); 103.9 (s, 1); 39.7 (s, 2); $-82.5 / -94.3$ (s, 7).

5.4.28 Darstellung von $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BI}_3)$ (Reaktion 30)

$(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BI}_3)$ wurde durch Zugabe einer Lösung von 0.36 g P_4S_3 (1.00 mmol) in 10 mL CS_2 zu einer Lösung von 0.39 g BI_3 (1.00 mmol) in 10 mL CS_2 unter Rühren bei Raumtemperatur dargestellt. Es bildete sich unmittelbar nach der Zugabe ein gelber Niederschlag. Nach 15 Minuten, wurde der Niederschlag gefiltert, und so oft mit CS_2 gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Spuren von CS_2 wurden bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum entfernt.

Ausbeute: 0.72 g (96 %) eines gelben Niederschlag. – *Schmelzpunkt:* $>300^\circ\text{C}$ (Zersetzung). – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 650w; 560sh; 546vs, br; 515m; 470vw; 429m; 414vw; 391m; 382m; 370m; 350m; 336m; 324vs, br; 230w; 212vw; 206vw. – *Ramanspektrum* (150 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 646 (8, br); 558 (10); 544 (10); 516 (9); 483 (8); 470 (11); 431(10); 420 (10); 382 (17); 368 (98); 362 (100); 351 (19); 336 (8); 322 (46, br); 227 (81); 222 (75); 212 (49); 202 (38); 176 (18); 156 (60); 137 (39); 132 (31); 124 (13); 110 (13); 87 (41). – *^{31}P -MAS-NMR-Spektrum* (202.5 MHz; $\omega_{\text{rot}} = 32$ kHz, rel. zu 85 % H_3PO_4 in CDCl_3 , 25°C) δ [in ppm]: 126.6 (s, 1); 112.6 (s, 1); -84.2 (s, 2).

5.4.29 Darstellung von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ (Reaktion 31)

Zu einer Lösung von 0.46 g $[\text{PhNPCl}_3]_2$ (1.00 mmol) in 20 mL CH_2Cl_2 wurden bei -78°C mit 0.86 g TMS- N_3 (7.50 mmol) getropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und 48 h gerührt. Das Lösungsmittel und alle leicht flüchtigen Produkte wurden im Vakuum abgezogen. Es blieb ein farbloser Feststoff zurück.

Kristalle, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden bei -28°C aus CH_2Cl_2 umkristallisiert.

Ausbeute: 0.39 g (78 %) eines farblosen Feststoffs. – *Schmelzpunkt:* Explosion bei ca. 90°C . – *IR-Spektrum* (Feststoff zwischen KBr-Platten, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 2963s; 2906m; 2154s; 2142s; 2113m; 1594m; 1485m; 1449m; 1412m; 1260vs, br; 1092vs; 1018vs; 929m; 872s; 798vs; 697m; 624m; 590m; 564w; 542m; 518w; 481m; 451m. – *Ramanspektrum* (100 mW, 25°C) ν [in cm^{-1}]: 3067 (56); 2158 (36); 2136 (20); 2111 (6); 1597 (55); 1492 (12); 1327 (61); 1275 (23); 1260 (17); 1236 (12); 1165 (13); 1155 (11); 1037 (10); 1000 (38); 875 (11); 717 (17); 670 (13); 638 (7); 623 (9); 522 (14); 473 (28); 451 (39); 300 (22); 271 (31); 252 (49); 220 (23); 202 (15); 177 (55); 153 (72); 130 (100); 93 (38). – *^1H -NMR-Spektrum* (400 MHz, CD_2Cl_2 , rel. zu TMS) δ [in ppm]: 7.48 – 7.37 (m). – *^{13}C -NMR-Spektrum* (100.6 MHz,

CD₂Cl₂, rel. zu TMS) δ [in ppm]: 137.1 (s, C3); 131.4 (t, C2, $^3J_{P-C} = 4$ Hz); 128.9 (t, C4, $^5J_{P-C} = 2$ Hz); 127.8 (t, C1, $^2J_{P-C} = 3$ Hz). – ^{31}P -NMR-Spektrum (161.8 MHz, CD₂Cl₂, rel. zu 85 % H₃PO₄) δ [in ppm]: –87.6 (s). – ^{14}N -NMR-Spektrum (28.9 MHz, CD₂Cl₂, rel. zu CH₃-NO₃) δ [in ppm]: –152 [br, sh, N(2), N(5)]; –154 [N(8)]; –166 [br, N(3), N(6)]; –169 [N(9)]; –296.0 [N(1), N(4), N(7)]. – Einkristallröntgenstrukturanalyse: s. Anhang 7.6.

5.4.30 Darstellung von [(C₆F₅)NP(N₃)₃]₂ (Reaktion 32)

Zu einer Lösung von 0.32 g [(C₆F₅)NPCl₃]₂ (1.00 mmol) in 20 mL CH₂Cl₂ wurden bei –78°C mit 0.86 g TMS-N₃ (7.50 mmol) getropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und 48 h gerührt. Das Lösungsmittel und alle leicht flüchtigen Produkte wurden im Vakuum abgezogen. Es blieb ein farbloser Feststoff zurück.

Ausbeute: 0.48 g (70 %) eines farblosen Feststoffs. – *IR-Spektrum* (Nujolverreibung zwischen CsI-Platten, 25°C) ν [in cm⁻¹]: 2167s; 2142vs; 2112s; 1649w; 1519vs; 1506vs; 1282m; 1260m; 1250vs; 1192s; 1144w; 1060s; 991vs; 948s; 808m; 784m; 767s; 723s; 706m; 691m; 641m; 596s; 564m; 544m; 517s; 498m; 462s; 437w; 424m; 407w; 390m; 367m; 327m; 311w. – *Ramanspektrum* (300 mW, 25°C) ν [in cm⁻¹]: 2172 (35); 2147 (25); 2120 (8); 1649 (91); 1522 (35); 1471 (100); 1349 (35); 1281 (25); 1269 (19); 1253 (16); 1239 (22); 1145 (12); 1071 (16); 897 (10); 808 (17); 733 (21); 714 (20); 585 (51); 499 (66); 456 (50); 446 (50); 438 (51); 428 (48); 411 (49); 380 (81); 354 (38); 338 (44); 309 (41); 282 (39); 266 (42); 244 (50); 222 (57); 194 (57); 155 (75); 126 (86); 104 (60). – ^{13}C - ^{19}F -NMR-Spektrum (100.6 MHz, CD₂Cl₂, rel. zu TMS) δ [in ppm]: 142.7 (d, C1, $^2J_{P-C} = 10$ Hz); 141.6 (d, C2, $^3J_{P-C} = 15$ Hz); 138.0 (s, C3); 119.4 (d, C4, $^5J_{P-C} = 3$ Hz). – ^{19}F -NMR-Spektrum (376.1 MHz, CD₂Cl₂, rel. zu CFC₃) δ [in ppm]: –154.0 (m, meta-*F*, 2F); –165.6 (m, ortho-*F*, 2F); –168.3 (m, para-*F*, 1F). – ^{31}P -NMR-Spektrum (161.8 MHz, CD₂Cl₂, rel. zu 85 % H₃PO₄) δ [in ppm]: –15.3 (s, 10); –83.3 (s, 1). – ^{14}N -NMR-Spektrum (28.9 MHz, CD₂Cl₂, rel. zu CH₃-NO₃) δ [in ppm]: –150 [N_β]; –161 [N_γ]; –311 [N_α]. – Einkristallröntgenstrukturanalyse: s. Anhang 7.6.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden drei verschiedene Schwerpunkte gesetzt:

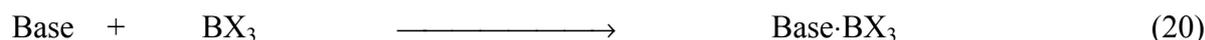
- (a) Phosphonium- und Diphosphanium-Kationen,
 - (b) Phosphor-Bor-Addukte und
 - (c) Phosphorazid-Verbindungen.
- Es konnte gezeigt werden, daß die Phosphortrihalogenide PCl_3 , PBr_3 , PI_3 und P_2I_4 wie auch die Phosphor-Chalkogenide P_4S_3 und P_4Se_3 aufgrund ihrer schwachen Donoreigenschaft nur sehr schwachgebundene Spezies mit Elektronenacceptoren bilden. So sind die gebildeten Komplexverbindungen $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{Y} = \text{Br}, \text{I}$) und $(\text{P}_4\text{E}_3)\cdot(\text{BX}_3)$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) wie auch die PX_4^+ - ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) und P_2I_5^+ -Salze nur im Festkörper stabil. In Lösung hingegen neigen diese Spezies gewöhnlich zur Dissoziation. Die Donorfähigkeit von Phosphinen hingegen ist aufgrund des positiven induktiven Effekts der Alkyl- oder Arylgruppen deutlich höher. So konnte z.B. gezeigt werden, daß die Verbindungen $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$ und $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) im Gegensatz zu den oben genannten Komplexen auch in Lösung stabil sind.
 - Die ^{31}P -NMR-Resonanzen der PI_4^+ -Spezies zeigen in Abhängigkeit vom jeweiligen Anion ungewöhnlich starke Hochfeldverschiebungen im Bereich zwischen -295 ppm ($\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$, $\Delta\delta_{\text{coord}} = -532$ ppm, Abb. 61) und -519 ppm ($\text{PI}_4^+\text{AsF}_6^-$, $\Delta\delta_{\text{coord}} = -756$ ppm, Abb. 61), welche auf Spinbahn-Effekte zurückzuführen sind. Durch Röntgenstrukturanalyse ($\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$, $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$, $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$), ^{31}P -MAS-NMR- und Schwingungsspektroskopie konnte gezeigt werden, daß das PI_4^+ -Kation je nach Eigenschaft des Gegenanions "isoliert" oder polymer vorliegt. Die intermolekularen Kation ... Anion-Wechselwirkungen in den PI_4^+ -Komplexen nehmen in der Reihenfolge $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^- \geq \text{PI}_4^+\text{AlI}_4^- > \text{PI}_4^+\text{GaBr}_4^- \geq \text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^- > \text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^- > \text{PI}_4^+\text{SbF}_6^- \geq \text{PI}_4^+\text{AsF}_6^-$ ab. Die dadurch steigende P-I-Bindungsordnung (kürzere P-I-Bindungslängen, stärkere P-I-Kraftkonstanten) im PI_4^+ -Kation verursacht eine Verschiebung der ^{31}P -Resonanz zu niedrigeren Frequenzen (höherem Feld) bzw. eine Verschiebung der Normalschwingungen zu höheren Wellenzahlen ($\nu_1(\text{PI}_4^+) = 150 - 180 \text{ cm}^{-1}$). Dieses

Phänomen ist in den PBr_4^+ -Spezies weniger ausgeprägt ($\delta = -72$ bis -83 ppm, $\nu_1(\text{PBr}_4^+) = 250 - 266 \text{ cm}^{-1}$) (s. 3.1).

- Durch Auftragen der P-I-Bindungslänge gegen die ^{31}P -chemische Verschiebung bzw. gegen die ν_1 -Streckschwingung des PI_4^+ -Kations konnte zum ersten Mal der P-I-Abstand in $\text{PI}_4^+\text{AsF}_6^-$ abgeschätzt werden ($d(\text{P-I}) \approx 2.352(2) \text{ \AA}$, s. 3.1).
- Mit den Reaktionssystemen $\text{PBr}_3 / \text{I}_3^+\text{MF}_6^-$ (M = As, Sb) und $\text{PBr}_3 / \text{IBr} / \text{EBr}_3$ (E = Al, Ga) gelang es erstmalig, die Existenz der bisher unbekanntem gemischt substituierten Bromiodophosphonium-Kationen $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 3$) durch ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie nachzuweisen. Es konnte sowohl experimentell als auch durch quantenchemische Berechnungen gezeigt werden, daß der Hochfeldshift für $\text{PBr}_n\text{I}_{4-n}^+$ aufgrund der anwachsenden Spinbahn-Beiträge entlang $\text{PBr}_4^+ < \text{PBr}_3\text{I}^+ < \text{PBr}_2\text{I}_2^+ < \text{PBrI}_3^+ < \text{PI}_4^+$ ansteigt (s. 3.1).
- Die Verbindungen $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{EI}_4^-$ (E = Al, Ga, In) sind auf zwei unterschiedlichen Synthesewegen darstellbar. Das P_2I_5^+ -Kation wird im Festkörper durch schwache I ... I-Kontakte mit den EI_4^- -Anionen stabilisiert. Die ^{31}P -Resonanz des Phosphoratoms des PI_3 -Fragments zeigt eine deutliche Hochfeldverschiebung von der Resonanz von P_2I_4 ($\Delta\delta_{\text{coord}} = \delta(-\text{PI}_3^+, \text{P}_2\text{I}_5^+) - \delta(-\text{PI}_2, \text{P}_2\text{I}_4) = -267$ ppm, Abb. 61), welche – wie auch in den PI_4^+ -Spezies – auf Spinbahn-Beiträge der schweren Iodsubstituenten zurückzuführen sind (s. 3.2).
- Durch Röntgenstrukturanalyse von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$, welches aus HPMe_2 , HCl und AlCl_3 dargestellt wurde, konnte die strukturelle Aufklärung der Dimethylphosphonium-Kationen $\text{H}_n\text{PMe}_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 3$) vervollständigt werden (s. 3.3).
- Die Umsetzung von PBr_3 mit Ph_3P führte zu einer definierten Verbindung, welche durch ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie als $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PBr}_2^+\text{Br}^-$ identifiziert wurde. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten, in denen oft über die Zusammensetzung und Struktur der durch die Umsetzungen von Phosphorhalogeniden mit Alkyl- oder Arylphosphinen erhaltenen Reaktionsprodukte (orange Niederschläge) spekuliert wurde, konnte hier gezeigt werden,

daß die Festkörper-Spektroskopie eine geeignete Methode zur Untersuchung derartiger Verbindungen darstellt (s. 3.4).

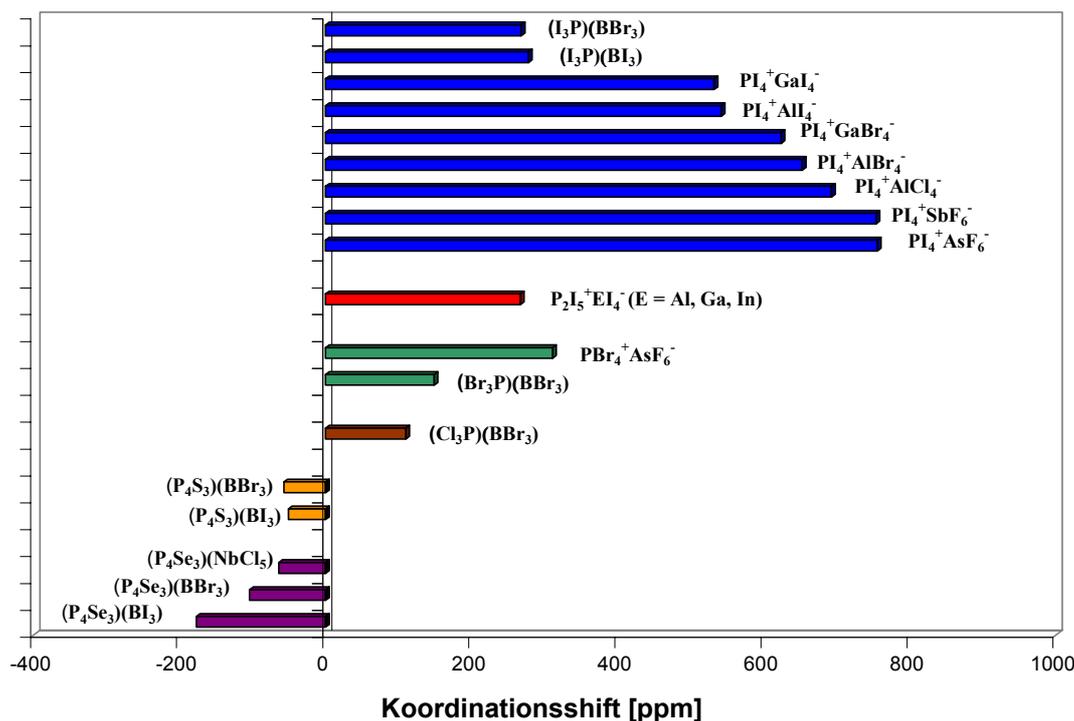
- Im Zusammenhang mit der Untersuchung des Koordinationsverhalten von Phosphor-Basen (Elektronendonoren) gegenüber Lewis-Säuren (Elektronenacceptoren) wie BX_3 ($X = Cl, Br, I$) konnten zahlreiche Addukt-Verbindungen dargestellt werden (Gleichung 20).



für $X = Br, I$: Base = $PCl_3, PBr_3, PI_3, n\text{-Pr}_3P, P_4S_3, P_4Se_3$

für $X = Cl$: Base = $n\text{-Pr}_3P$

- Strukturell konnten die zum Teil sehr schwachgebundenen Komplexe $Br_3P \cdot BBr_3$, $I_3P \cdot BBr_3$ und $n\text{-Pr}_3P \cdot BBr_3$ durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall bestimmt werden (s. 3.5 – 3.6).
- Aufgrund der ^{31}P -MAS-NMR- und Schwingungsdaten und konnte gezeigt werden, daß die Reaktion von BX_3 ($X = Br, I$) mit P_4S_3 zu apikalen Addukten, mit P_4Se_3 jedoch zu basalen Addukten führt. Zusätzlich konnten die Molekülstrukturen von $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ und $(P_4S_3) \cdot (BI_3)$ durch Röntgen-Pulverbeugung eindeutig bestimmt werden (s. 3.7).
- In Analogie zu früheren Arbeiten konnte bestätigt werden, daß die Acceptorstärke (Lewis-Acidität) von BX_3 ($X = Cl, Br, I$) in der Reihenfolge $BCl_3 < BBr_3 < BI_3$ ansteigt. So bildet die schwache Lewis-Säure BCl_3 nur noch mit starken Phosphor-Basen wie Alkyl- oder Arylphosphinen stabile Komplexe. Bezüglich der Stabilität der Reaktionsprodukte konnte für die BX_3 -Addukte ($X = Br, I$) sowohl theoretisch (quantenchemische Berechnungen) als auch experimentell folgende Reihenfolge beobachtet werden: $P_4S_3 < PCl_3 < PBr_3 < P_4Se_3 < PI_3 < n\text{-Pr}_3P$ (s. 3.5 – 3.7).
- Durch Analyse der Bindungorbitale (NBO) von $X_3P \cdot BY_3$ ($X = Cl, Br, I, Me$) konnte gezeigt werden, daß: (a) die Bindungsordnung entlang der $BCl_3^- < BBr_3^- < BI_3^-$ -Addukte zunimmt und (b) der Ladungstransfer in der gleichen Reihenfolge ansteigt.

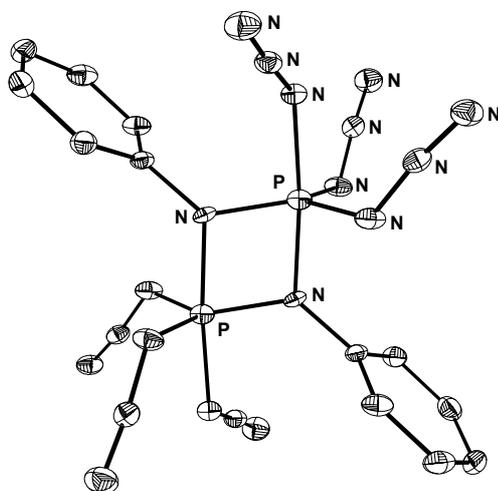
Abb. 61 Darstellung einiger ^{31}P -NMR-Koordinationsshifts [ppm].

blaue Balken: Koordinationsshift $\Delta\delta_{\text{coord}} = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{PI}_3)$; roter Balken: Koordinationsshift $\Delta\delta_{\text{coord}} = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{P}_2\text{I}_4)$; grüne Balken: Koordinationsshift $\Delta\delta_{\text{coord}} = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{PBr}_3)$; brauner Balken: Koordinationsshift $\Delta\delta_{\text{coord}} = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{PCl}_3)$; orangefarbene Balken: Koordinationsshift $\Delta\delta_{\text{coord}} = \delta(\text{P}_{\text{ap}}; \text{Komplex}) - \delta(\text{P}_{\text{ap}}; \text{P}_4\text{S}_3)$; lila Balken: Koordinationsshift $\Delta\delta_{\text{coord}} = \delta(\text{P}_{\text{bas}}; \text{Komplex}) - \delta(\text{P}_{\text{bas}}; \text{P}_4\text{Se}_3)$.

- Die bei der Koordination in der Reihe $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ ($\Delta\delta_{\text{coord}} = -110$ ppm) < $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ ($\Delta\delta_{\text{coord}} = -149$ ppm) < $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ ($\Delta\delta_{\text{coord}} = -268$ ppm) < $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ ($\Delta\delta_{\text{coord}} = -278$ ppm) ansteigende Hochfeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz (Abb. 61) ist ebenfalls (vgl. PI_4^+ - und P_2I_5^+ -Salze) auf Schweratomeffekte zurückzuführen (s. 3.5).
- Ein entgegengesetzter Trend wurde für die Addukte $(\text{P}_4\text{E}_3)\cdot(\text{BX}_3)$ (X = Br, I) und $(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{NbCl}_5)$ gefunden: Der Koordinationsshift der Phosphor-Chalkogenid-Komplexe ist im Gegensatz zu den Komplexen $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$ positiv (Verschiebung zum tieferen Feld) und liegt für die apikalen P_4S_3 -Addukte bei ca. 50 – 60 ppm (Abb. 61). Für die basalen P_4Se_3 -Addukte ist der Tieffeld-Koordinationsshift deutlich größer und steigt in der Reihe NbCl_5 ($\Delta\delta_{\text{coord}} = +64.2$ ppm) < BBr_3 ($\Delta\delta_{\text{coord}} = +104.1$ ppm) < BI_3 ($\Delta\delta_{\text{coord}} = +177.0$ ppm) an (s. 3.7, Abb. 61).

- Durch die Umsetzung von $[\text{PhNPCl}_3]_2$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NPCl}_3]_2$ mit TMS-N_3 konnten die Phosphorazid-Spezies $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ dargestellt werden. Durch Kernresonanz- und Schwingungsspektroskopie konnte gezeigt werden, daß $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ sowohl in Lösung als auch im Festkörper als dimere Verbindung zweier monomerer $\text{PhNP}(\text{N}_3)_3$ -Einheiten vorliegt, während das analoge Pentafluorphenylderivat durch die elektronenziehende Wirkung der perfluorierten Phenylgruppen in Lösung überwiegend monomer als $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3$, im Festkörper jedoch als Dimer $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ vorliegt (s. 3.8).
- $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$ konnten durch Röntgenbeugung am Einkristall charakterisiert werden (Abb. 62) und sind somit die ersten strukturell charakterisierten Phosphorazid-Spezies, in welchen das Phosphoratom verzerrt trigonal-bipyramidal von drei Azidgruppen umgeben ist. Die Molekülstruktur von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$ zeigt eine ungewöhnliche Bindungssituation mit vier deutlich unterschiedlichen Phosphor-Stickstoff-Bindungslängen. Sowohl im ^{14}N -NMR-Spektrum als auch in den Schwingungsspektren (Raman, IR) konnte eine Aufspaltung durch die chemisch nicht äquivalenten Azidgruppen (eine axiale, zwei äquatoriale N_3 -Gruppen) beobachtet werden (s. 3.8).

Abb. 62 Molekülstruktur von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$.



Zusammenfassend sind die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Verbindungen und ihre Charakterisierung in Tabelle 58 aufgeführt. Sofern die Verbindungen bereits publiziert wurden sind die Originalarbeiten als Literaturstelle angegeben.

Tabelle 58 Im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellte Verbindungen

Verbindung	Schwingungsspektroskopie	Kernresonanzspektroskopie	Röntgenstrukturanalyse	Lit.
$\text{PBr}_4^+\text{AsF}_6^-$	Raman, IR	^{31}P -MAS-NMR		14
$\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$	Raman, IR	^{31}P -MAS-NMR	Einkristall	14
$\text{PI}_4^+\text{GaBr}_4^-$	Raman, IR	^{31}P -MAS-NMR, ^{71}Ga -MAS-NMR		14
$\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$	Raman, IR	^{31}P -MAS-NMR	Einkristall	14
$\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$			Einkristall	6,7,14
$\text{P}_2\text{I}_5^+\text{AlI}_4^-$ ^a	Raman, IR	^{31}P -MAS-NMR		27,31
$\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$	Raman, IR	^{31}P -MAS-NMR	Einkristall	31
$\text{P}_2\text{I}_5^+\text{InI}_4^-$	Raman, IR	^{31}P -MAS-NMR		31
$\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$	Raman, IR	^{31}P -, ^{13}C -, ^1H -NMR	Einkristall	45
$\text{Ph}_3\text{P}-\text{PBr}_2^+\text{Br}^-$	Raman	^{31}P -MAS-NMR		
$\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ ^b	Raman, IR	^{31}P -MAS-NMR		54,73
$\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ ^b	Raman			54,73
$\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ ^b	Raman, IR	^{31}P -MAS-NMR	Einkristall	52,73
$\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ ^b	Raman			54,73
$\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ ^b	Raman, IR	^{31}P -MAS-NMR	Einkristall	56,73,74
$\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$ ^b	Raman, IR	^{31}P -MAS-NMR		57,73
$n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_3$	Raman, IR	^{31}P -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^1H -NMR		
$n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$	Raman, IR	^{31}P -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^1H -NMR	Einkristall	74
$n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BI}_3$	Raman, IR	^{31}P -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^1H -NMR		
$(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$	Raman, IR	^{31}P -MAS-NMR	Pulver	119
$(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$	Raman, IR	^{31}P -MAS-NMR	Pulver	119,120
$(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{NbCl}_5)$ ^a	Raman, IR	^{31}P -MAS-NMR		112,119
$(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$	Raman, IR	^{31}P -MAS-NMR		119
$(\text{P}_4\text{Se}_3)\cdot(\text{BI}_3)$	Raman, IR	^{31}P -MAS-NMR		113,119
$[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$	Raman, IR	^{31}P -, ^{14}N -, ^{13}C -, ^1H -NMR	Einkristall	142
$[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$	Raman, IR	^{31}P -, ^{14}N -, ^{13}C -, $\{^{19}\text{F}\}$ -, ^{19}F -NMR	Einkristall	143

^a Verbindung bekannt, bisher nur durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert; ^b Verbindung bereits bekannt, wurde aber in der Literatur nur schlecht charakterisiert.

Durch die vorliegende Dissertationsschrift konnten neue Aspekte und Einblicke über die vielfältigen chemischen Eigenschaften und Bindungsverhältnisse binärer und ternärer kationischer Phosphor-Spezies sowie Phosphor-Bor-Addukt-Komplexe und Phosphorazide gewonnen werden. Insbesondere gibt diese Arbeit einen Überblick über den Einfluß und das Ausmaß relativistischer Effekte am Phosphor in Gegenwart schweren Halogensubstituenten, denn:

"Aufgabe der Naturwissenschaft ist es nicht nur, die Erfahrung stets zu erweitern, sondern in diese Erfahrung eine Ordnung zu bringen."

Niels Bohr (1885 – 1962), dänischer Physiker, Nobelpreis für Physik (1922).

7 Anhang

7.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$, $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$ und $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$

7.1.1 Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$, $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$ und $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$

Formeleinheit	$\text{AlCl}_4\text{I}_4\text{P}$	$\text{AlBr}_4\text{I}_4\text{P}$	GaI_8P
Relative Molmasse [g mol⁻¹]	707.35	885.19	1115.89
Farbe	rote Prismen	rote Nadeln	rote Nadeln
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$Pna2_1$
<i>a</i> [Å]	6.523(6)	6.6475(8)	11.010(5)
<i>b</i> [Å]	15.81(1)	16.471(2)	10.401(5)
<i>c</i> [Å]	14.34(1)	14.534(4)	15.184(5)
α [°]	90	90	90.000(5)
β [°]	92.09(1)	91.832(2)	90.000(5)
γ [°]	90	90	90.000(5)
<i>V</i> [Å³]	1478(1)	1590.5(3)	1739(1)
Z	4	4	4
<i>T</i> [K]	193(2)	188(2)	200(2)
Kristallabmessungen [mm]	0.20 x 0.15 x 0.15	0.10 x 0.10 x 0.10	0.25 x 0.10 x 0.10
<i>D_c</i> [mg m⁻³]	3.179	3.697	4.236
<i>F</i>(000)	1232	1520	1880
Diffraktometer	Siemens SMART-Flächendetektor	Siemens SMART-Flächendetektor	Stoe IPDS-Flächendetektor
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å
Meßbereich 2θ [°]	3.84 bis 42.52	3.74 bis 54.42	4.74 bis 55.90
Indexgrenzen	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 18
μ [mm⁻¹]	9.277	17.996	15.839
Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS	numerisch
gemessen Reflexe	5309	6541	9490
unabhängige Reflexe	1627 ($R_{\text{int.}} = 0.0380$)	2056 ($R_{\text{int.}} = 0.0374$)	3879 ($R_{\text{int.}} = 0.0257$)
Reflexzahl	1292 [$F > 4\sigma(F)$]	1673 [$F > 4\sigma(F)$]	3142 [$F > 2\sigma(F)$]
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0.04927, 0.09772	0.0298, 0.0666	0.0640; 0.3692
Restelektronendichte [e Å⁻³]	1.299, -1.587	1.873, -1.840	0.981, -1.753
Zahl der freien Parameter	110	101	91
GOOF	1.053	1.032	0.941
R [$F > 4\sigma(F)$] bzw.	$R_1 = 0.0440$, $wR_1 = 0.1023$	$R_1 = 0.0447$, $wR_1 = 0.1080$	$R_1 = 0.0377$, $wR_1 = 0.0758$
R [$F > 2\sigma(F)$] R (alle Daten)	$R_2 = 0.0613$, $wR_2 = 0.1099$	$R_2 = 0.0580$, $wR_2 = 0.1145$	$R_2 = 0.0516$, $wR_2 = 0.0785$
Strukturlösung	direkte Methoden	direkte Methoden	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Al, Cl, I, P anisotrop	Al, Br, I, P anisotrop	Ga, I, P anisotrop

7.1.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{PI}_4^+\text{AlCl}_4^-$

Atom	x	y	z	U_{eq}
P	0.4806(6)	0.7234(2)	0.5009(3)	0.044(1)
I1	0.2734(2)	0.82862(8)	0.42735(9)	0.0795(5)
I2	0.7332(2)	0.78727(8)	0.60100(8)	0.0678(4)
I3	0.6452(2)	0.64162(7)	0.38689(7)	0.0555(4)
I4	0.2693(2)	0.63285(7)	0.5863(1)	0.0853(5)
Al	1.0856(7)	0.5145(3)	0.2301(3)	0.054(1)
Cl1	1.1607(7)	0.6446(3)	0.2134(3)	0.079(2)
Cl2	0.7575(6)	0.5058(2)	0.2201(3)	0.051(1)
Cl3B	1.166(8)	0.485(3)	0.376(3)	0.057(9)
Cl4B	1.208(3)	0.410(4)	0.155(5)	0.08(2)

7.1.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{PI}_4^+\text{AlBr}_4^-$

Atom	x	y	z	U_{eq}
P	0.5250(5)	0.2206(2)	0.5000(2)	0.0426(8)
I1	0.2734(2)	0.27773(6)	0.39943(7)	0.0574(3)
I2	0.3682(2)	0.14141(6)	0.61508(6)	0.0580(3)
I3	0.7465(2)	0.13331(6)	0.42088(9)	0.0721(4)
I4	0.7208(2)	0.32640(6)	0.56889(8)	0.0763(4)
Al	-0.0664(6)	0.4817(2)	0.2780(3)	0.050(1)
Br1	-0.1744(3)	0.5290(1)	0.1368(1)	0.0796(6)
Br2A	-0.194(2)	0.545(2)	0.405(1)	0.083(2)
Br2B	-0.194(2)	0.545(2)	0.405(1)	0.083(2)
Br3	-0.1456(2)	0.34510(9)	0.2858(1)	0.0646(5)
Br4	0.2804(2)	0.49213(8)	0.2870(1)	0.0505(4)

7.1.4 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{PI}_4^+\text{GaI}_4^-$

Atom	x	y	z	U_{eq}
P	-0.0464(2)	-0.5105(4)	0.2044(2)	0.0256(7)
I1	0.03737(7)	-0.62645(9)	0.08063(6)	0.0306(2)
I2	0.06505(7)	-0.5790(1)	0.33380(6)	0.0334(2)
I3	-0.26105(6)	-0.5487(1)	0.22338(6)	0.0319(2)
I4	-0.0173(1)	-0.2857(1)	0.18497(8)	0.0513(3)
Ga	0.4083(1)	-0.5023(1)	0.41342(9)	0.0210(3)
I5	0.42975(6)	-0.56122(9)	0.24958(5)	0.0269(2)
I6	0.60787(7)	-0.5003(1)	0.49336(6)	0.0319(2)
I7	0.30189(8)	-0.28604(9)	0.42190(7)	0.0371(2)
I8	0.27157(8)	-0.6714(1)	0.48364(7)	0.0427(3)

7.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$

7.2.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$

Formeleinheit	GaI_9P_2
Relative Molmasse [g mol⁻¹]	1273.81
Farbe	rot
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	10.7960(5)
<i>b</i> [Å]	18.1687(8)
<i>c</i> [Å]	20.189(1)
<i>V</i> [Å³]	3960.0(3)
<i>Z</i>	12
<i>T</i> [K]	200(3)
Kristallabmessungen [mm]	0.19 x 0.12 x 0.10
<i>D_c</i> [mg m⁻³]	4.2732(3)
<i>F</i>(000)	4304
Diffraktometer	Stoe IPDS-Flächendetektor
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å
Meßbereich 2θ [°]	4.84 bis 48.00
Indexgrenzen	-12 \leq h \leq 12 -16 \leq k \leq 20 -19 \leq l \leq 23
μ [mm⁻¹]	15.554
Absorptionskorrektur	numerisch
gemessen Reflexe	10907
unabhängige Reflexe	3094 [$R_{\text{int.}} = 0.0966$]
Reflexzahl	2570 [$F > 2\sigma(F)$]
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0.1943, 0.3952
Restelektronendichte [e Å⁻³]	1.384, -1.230
Zahl der freien Parameter	109
GOOF	1.053
R [$F > 2\sigma(F)$]	$R_1 = 0.0273$, $wR_2 = 0.0735$
R (alle Daten)	$R_2 = 0.0359$, $wR_2 = 0.0761$
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Ga, I, P anisotrop

7.2.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{P}_2\text{I}_5^+\text{GaI}_4^-$

Atom	x	y	z	U_{eq}
P1	0.3024(2)	0.0051(1)	-0.1288(1)	0.0224(5)
I1	0.25379(5)	-0.03586(3)	-0.23890(3)	0.0301(2)
I2	0.49534(5)	0.07206(3)	-0.13111(3)	0.0304(2)
I3	0.32519(6)	-0.10032(4)	-0.05889(4)	0.0455(2)
P2	0.1664(2)	0.0785(1)	-0.0787(1)	0.0239(5)
I4	0.15420(6)	0.16720(3)	-0.16800(3)	0.0346(2)
I5	-0.01176(5)	-0.00114(3)	-0.09895(3)	0.0306(2)
Ga	-0.13672(8)	-0.21858(5)	-0.11901(4)	0.0215(2)
I6	0.00354(5)	-0.20184(3)	-0.21770(3)	0.0320(2)
I7	-0.29375(5)	-0.11255(3)	-0.10729(3)	0.0288(2)
I8	-0.01101(6)	-0.22888(3)	-0.01348(3)	0.0336(2)
I9	-0.26802(5)	-0.33435(3)	-0.13418(3)	0.0288(2)

7.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$

7.3.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$

Formeleinheit	$\text{C}_2\text{H}_8\text{AlCl}_4\text{P}_1$
Relative Molmasse [g mol^{-1}]	231.85
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	14.445(1)
b [Å]	11.344(1)
c [Å]	12.394(1)
β [°]	90.00(1)
V [Å ³]	2031.0(3)
Z	8
T [K]	200(3)
Kristallabmessungen [mm]	0.28 x 0.19 x 0.10
D_c [mg m^{-3}]	1.5165(2)
$F(000)$	928
Diffraktometer	Stoe IPDS-Flächendetektor
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å
Meßbereich 2θ [°]	4.34 bis 51.72
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 17$ $-11 \leq k \leq 13$ $-10 \leq l \leq 15$
μ [mm^{-1}]	1.331
Absorptionskorrektur	numerisch
gemessen Reflexe	11188
unabhängige Reflexe	3818 [$R_{\text{int.}} = 0.0929$]
Reflexzahl	2158 [$F > 2\sigma(F)$]
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.8054, 0.8954
Restelektronendichte [e Å^{-3}]	0.347, -0.354
Zahl der freien Parameter	146
GOOF	0.747
R [$F > 2\sigma(F)$]	$R1 = 0.0416$, $wR2 = 0.0606$
R (alle Daten)	$R2 = 0.0913$, $wR2 = 0.0688$
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Al, C, Cl, P anisotrop H isotrop mit F^2

7.3.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{H}_2\text{PMe}_2^+\text{AlCl}_4^-$

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Al1	0.3775(1)	0.2612(1)	0.9169(1)	0.0304(3)
C11	0.3775(1)	0.3112(1)	1.0819(1)	0.0542(4)
C12	0.4928(1)	0.1528(2)	0.8844(2)	0.0389(5)
C13	0.2529(1)	0.1599(2)	0.8898(2)	0.0410(5)
C14	0.3767	0.4100(1)	0.8134(1)	0.0547(4)
Al2	0.8720(1)	0.2844(1)	0.4673(1)	0.0325(4)
C15	0.7560(1)	0.3619(2)	0.3871(2)	0.0395(5)
C16	0.9953(1)	0.3508(2)	0.3946(2)	0.0420(5)
C17	0.8704(1)	0.3388(1)	0.6317(1)	0.0554(4)
C18	0.8665(1)	0.0991(1)	0.4571(1)	0.0619(4)
P1	0.6071(1)	0.3615(2)	0.6475(1)	0.0324(4)
H1A	0.6483	0.4240	0.5738	0.03900
H1B	0.5185	0.3792	0.6385	0.03900
C1	0.6439(4)	0.4093(6)	0.7752(5)	0.045(2)
H1C	0.6287	0.4930	0.7841	0.0670
H1D	0.7109	0.3984	0.7816	0.0670
H1E	0.6124	0.3632	0.8312	0.0670
C2	0.6309(5)	0.2110(5)	0.6249(4)	0.040(1)
H2A	0.6093	0.1886	0.5528	0.0600
H2B	0.5989	0.1634	0.6793	0.0600
H2C	0.6978	0.1975	0.6301	0.0600
P2	0.8583(1)	0.6450(2)	0.3440(1)	0.0357(4)
H2D	0.7689	0.6339	0.3494	0.0430
H2E	0.8941	0.5852	0.4231	0.0430
C3	0.8977(4)	0.5840(6)	0.2193(5)	0.0420(2)
H3A	0.8797	0.5008	0.2152	0.0630
H3B	0.9653	0.5904	0.2152	0.0630
H3C	0.8697	0.6272	0.1591	0.0630
C4	0.8873(4)	0.7953(5)	0.3602(4)	0.040(2)
H4A	0.8640	0.8235	0.4298	0.0600
H4B	0.8593	0.8414	0.3019	0.0600
H4C	0.9548	0.8044	0.3579	0.0600

^a H-Atome wurden isotrop verfeinert.

7.4 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$

7.4.1 Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$ und $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$

Formeleinheit	BBr_6P	$\text{BBr}_3\text{I}_3\text{P}$
Relative Molmasse [g mol⁻¹]	521.24	662.21
Farbe	farblos	gelb
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [Å]	12.195(3)	12.761(2)
<i>b</i> [Å]	11.054(2)	11.427(1)
<i>c</i> [Å]	7.053(1)	7.3728(7)
<i>V</i> [Å³]	850.8(4)	1075.1(2)
<i>Z</i>	4	4
<i>T</i> [K]	185	200(3)
Kristallabmessungen [mm]	0.40 x 0.10 x 0.10	0.50 x 0.38 x 0.08
<i>D_c</i> [mg m⁻³]	3.641	4.0913(8)
<i>F</i>(000)	920	1136
Diffraktometer	Siemens SMART-Flächendetektor	Stoe IPDS-Flächendetektor
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å
Meßbereich 2θ [°]	6.68 bis 55.20	6.38 bis 56.00
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 15$ $-11 \leq k \leq 11$ $-9 \leq l \leq 9$	$-16 \leq h \leq 16$ $-14 \leq k \leq 8$ $-9 \leq l \leq 8$
μ [mm⁻¹]	25.418	19.944
Absorptionskorrektur	SADABS	numerisch
gemessen Reflexe	5006	5384
unabhängige Reflexe	962 ($R_{\text{int.}} = 0.0634$)	1273 ($R_{\text{int.}} = 0.0612$)
Reflexzahl	733 [$F > 4\sigma(F)$]	951 [$F > 2\sigma(F)$]
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0.0350, 0.1854	0.0307, 0.2437
Restelektronendichte [e Å⁻³]	2.666, -3.458	1.346, -1.912
Zahl der freien Parameter	43	43
GOOF	1.123	0.968
R [$F > 4\sigma(F)$] bzw. [$F > 2\sigma(F)$]	$R_1 = 0.0842$, $wR_2 = 0.2131$	$R_1 = 0.0396$, $wR_2 = 0.0869$
R (alle Daten)	$R_2 = 0.0976$, $wR_2 = 0.2204$	$R_2 = 0.0560$, $wR_2 = 0.0910$
Strukturlösung	direkte Methoden	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	B, Br, P anisotrop	B, Br, I, P anisotrop

7.4.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{Br}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$

Atom	x	y	z	U_{eq}
P	0.8977(3)	0.2500	0.2938(5)	0.013(1)
Br1	0.7601(1)	0.2500	0.1030(2)	0.0235(6)
Br2	0.9942(1)	0.4070(1)	0.2252(2)	0.0259(5)
B	0.856(2)	0.2500	0.570(3)	0.018(4)
Br3	0.9964(1)	0.2500	0.7043(2)	0.0234(6)
Br4	7678(1)	0.4000(1)	0.6014(2)	0.0249(5)

7.4.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{I}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$

Atom	x	y	z	U_{eq}
P	0.6400(2)	0.2500	0.0083(4)	0.0143(5)
I1	0.74053(4)	0.08108(4)	0.08800(8)	0.0284(2)
I2	0.48703(5)	0.2500	0.1946(1)	0.0302(2)
B	0.6019(9)	0.2500	-0.256(2)	0.017(2)
Br1	0.52092(6)	0.39646(7)	-0.2938(1)	0.0261(2)
Br2	0.73912(7)	0.2500	-0.3862(2)	0.0241(3)

7.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$

7.5.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $n\text{-Pr}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$

Formeleinheit	$\text{BBr}_3\text{PC}_9\text{H}_{21}$
Relative Molmasse [g mol⁻¹]	410.343
Farbe	farblos
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}c1$
<i>a</i> [Å]	11.5423(6)
<i>b</i> [Å]	11.5423(6)
<i>c</i> [Å]	13.8066(7)
<i>V</i> [Å³]	1593.0(1)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> [K]	200(3)
Kristallabmessungen [mm]	0.39 x 0.29 x 0.16
<i>D_c</i> [mg m⁻³]	1.7110(2)
<i>F</i>(000)	799
Diffraktometer	Stoe IPDS-Flächendetektor
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å
Meßbereich 2θ [°]	4.08 bis 51.72
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-16 \leq l \leq 16$
μ [mm⁻¹]	7.667
Absorptionskorrektur	numerisch
gemessen Reflexe	11559
unabhängige Reflexe	1031 ($R_{\text{int.}} = 0.1399$)
Reflexzahl	828 [$F > 2\sigma(F)$]
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0.1498, 0.3773
Restelektronendichte [e Å⁻³]	1.642, -0.832
Zahl der freien Parameter	43
GOOF	1.036
R [$F > 2\sigma(F)$]	$R1 = 0.0444$, $wR1 = 0.1139$
R (alle Daten)	$R2 = 0.0557$, $wR2 = 0.1195$
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	B, Br, C, P anisotrop H isotrop mit F^2

7.5.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von *n*-Pr₃P·BBr₃

Atom	x	y	z	U _{eq}
P	0.6667	0.3333	0.2156(2)	0.0258(5)
C1	0.7074(7)	0.2132(6)	0.1643(4)	0.047(1)
H1A	0.6370	0.1228	0.1846	0.057
H1B	0.7018	0.2173	0.0929	0.057
C2	0.8382(7)	0.2266(7)	0.1881(5)	0.062(2)
H2A	0.8405	0.2098	0.2582	0.074
H2B	0.9094	0.3196	0.1748	0.074
C3	0.8677(7)	0.1319(7)	0.1318(6)	0.066(2)
H3A	0.9560	0.1465	0.1502	0.079
H3B	0.8667	0.1486	0.0623	0.079
H3C	0.7995	0.0394	0.1464	0.079
B	0.6667	0.3333	0.3568(7)	0.029(2)
Br	0.59120(7)	0.14477(5)	0.40472(4)	0.0463(3)

7.6 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von [PhNP(N₃)₃]₂ und [(C₆F₅)NP(N₃)₃]₂

7.6.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von [PhNP(N₃)₃]₂ und [(C₆F₅)NP(N₃)₃]₂

Formeleinheit	C ₁₂ H ₁₀ N ₂₀ P ₂	C ₁₂ F ₁₀ N ₂₀ P ₂
Relative Molmasse [g mol⁻¹]	496.34	676.26
Farbe	farblose Prismen	farblose Plättchen
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	7.342(2)	9.6414(2)
<i>b</i> [Å]	8.551(2)	7.4170(1)
<i>c</i> [Å]	17.879(4)	15.9447(4)
α [°]	88.527(3)	90
β [°]	85.499(4)	94.4374(9)
γ [°]	67.684(3)	90
<i>V</i> [Å³]	1035.1(4)	1140.36(4)
<i>Z</i>	2	2
<i>T</i> [K]	193(2)	200(2)
Kristallabmessungen [mm]	0.20 x 0.20 x 0.10	0.31 x 0.10 x 0.05
<i>D_c</i> [mg m⁻³]	1.592	1.969
<i>F</i>(000)	504	664
Diffraktometer	Siemens SMART-Flächendetektor	Nonius Kappa CCD-Detektor
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å
Meßbereich 2θ [°]	2.28 bis 57.12	4.78 bis 54.96
Indexgrenzen	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
μ [mm⁻¹]	0.262	0.327
Absorptionskorrektur	SADABS	numerisch
gemessen Reflexe	5983	14393
unabhängige Reflexe	3153 (<i>R</i> _{int.} = 0.0408)	2611 (<i>R</i> _{int.} = 0.0511)
Reflexzahl	1830 [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)]	1914 [<i>F</i> > 2 σ (<i>F</i>)]
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0.6491, 0.9828	0.9487, 0.9835
Restelektrendichte [e Å⁻³]	0.311, -0.337	0.388, -0.237
Zahl der freien Parameter	307	199
GOOF	0.879	1.065
<i>R</i> [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)] bzw. [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0488, <i>wR</i> 1 = 0.1148	<i>R</i> 1 = 0.0631, <i>wR</i> 1 = 0.0885
<i>R</i> (alle Daten)	<i>R</i> 2 = 0.0920, <i>wR</i> 2 = 0.1273	<i>R</i> 2 = 0.0387, <i>wR</i> 2 = 0.0990
Strukturlösung	direkte Methoden	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	C, N, P anisotrop H isotrop mit <i>F</i> ²	C, F, N, P anisotrop

7.6.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $[\text{PhNP}(\text{N}_3)_3]_2$

Atom	x	y	z	U_{eq}
P1	0.4134(2)	1.1164(1)	0.95088(6)	0.0289(3)
P2	0.8986(2)	0.6173(1)	0.55001(6)	0.0289(3)
N1	0.2794(5)	1.0454(4)	0.8969(2)	0.0358(9)
N2	0.1200(5)	1.1449(4)	0.8738(2)	0.0319(9)
N3	-0.0231(6)	1.2162(5)	0.8487(2)	0.047(1)
N4	0.5873(5)	1.1714(4)	0.8999(2)	0.037(1)
N5	0.5401(5)	1.3053(4)	0.8627(2)	0.0318(9)
N6	0.5199(5)	1.4180(4)	0.8263(2)	0.041(1)
N7	0.2250(5)	1.3267(4)	0.9533(2)	0.0292(9)
N8	0.2571(5)	1.4419(4)	0.9834(2)	0.0326(9)
N9	0.2732(6)	1.5544(4)	1.0096(2)	0.048(1)
N10	0.4066(5)	1.0912(4)	1.0423(2)	0.0253(9)
N11	0.7564(6)	0.5430(4)	0.6083(2)	0.034(1)
N12	0.5925(8)	0.6411(5)	0.6377(3)	0.036(1)
N13	0.4466(8)	0.7082(6)	0.6693(3)	0.052(1)
N14	1.0575(5)	0.6775(4)	0.5956(2)	0.0353(9)
N15	0.9990(5)	0.8125(4)	0.6325(2)	0.0341(9)
N16	0.9656(5)	0.9277(4)	0.6678(2)	0.041(1)
N17	0.7068(5)	0.8249(4)	0.5496(2)	0.0309(9)
N18	0.7448(5)	0.9400(4)	0.5175(2)	0.0326(9)
N19	0.7684(6)	1.0529(4)	0.4907(2)	0.047(1)
N20	0.9145(5)	0.5884(4)	0.4587(2)	0.0270(9)
C1	0.2583(6)	1.1844(5)	1.0983(2)	0.027(1)
C2	0.0708(7)	1.1794(5)	1.1021(3)	0.037(1)
C3	-0.0737(8)	1.2731(6)	1.1545(3)	0.044(1)
C4	-0.0345(7)	1.3745(5)	1.2053(3)	0.044(1)
C5	0.1516(8)	1.3782(6)	1.2033(3)	0.042(1)
C6	0.2994(7)	1.2824(5)	1.1505(3)	0.034(1)
C7	0.7823(6)	0.6815(4)	0.4038(2)	0.029(1)
C8	0.5997(6)	0.6695(5)	0.4004(2)	0.036(1)
C9	0.4737(7)	0.7615(5)	0.3477(3)	0.043(1)
C10	0.5264(7)	0.8660(5)	0.2990(2)	0.043(1)
C11	0.7069(7)	0.8775(5)	0.3021(2)	0.039(1)
C12	0.8386(6)	0.7839(5)	0.3538(2)	0.032(1)

7.6.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NP}(\text{N}_3)_3]_2$

Atom	x	y	z	U_{eq}
P1	0.36823(5)	-0.04564(7)	0.47797(3)	0.0273(2)
N10	0.5084(2)	0.0193(2)	0.43341(9)	0.0261(4)
N1	0.3409(20)	-0.2599(2)	0.5070(1)	0.0380(4)
N2	0.2736(2)	-0.3678(3)	0.4594(1)	0.0410(5)
N3	0.2175(3)	-0.4776(3)	0.4235(1)	0.0607(6)
N4	0.2642(2)	0.1049(3)	0.5230(1)	0.0372(4)
N5	0.1438(2)	0.1406(2)	0.4929(1)	0.0357(4)
N6	0.0348(2)	0.1852(3)	0.4732(1)	0.0468(5)
N7	0.2609(2)	-0.0755(2)	0.3830(1)	0.0324(4)
N8	0.2332(2)	0.0508(3)	0.3337(1)	0.0367(4)
N9	0.2019(2)	0.1554(3)	0.28523(1)	0.0528(6)
C1	0.5358(2)	0.0195(3)	0.3475(1)	0.0266(4)
C2	0.5700(2)	-0.1387(3)	0.3069(1)	0.0289(4)
C3	0.6027(2)	-0.1391(3)	0.2248(1)	0.0320(5)
C4	0.6007(2)	0.0198(3)	0.1807(1)	0.0334(5)
C5	0.5645(2)	0.1783(3)	0.2179(1)	0.0328(5)
C6	0.5325(2)	0.1770(3)	0.3007(1)	0.0286(4)
F1	0.5687(1)	-0.2958(1)	0.34788(8)	0.0425(3)
F2	0.6359(1)	-0.2936(1)	0.18762(8)	0.0470(4)
F3	0.6325(1)	0.0217(2)	0.10030(7)	0.0479(4)
F4	0.5602(2)	0.3324(2)	0.17470(8)	0.0473(4)
F5	0.4945(1)	0.3321(2)	0.33495(8)	0.0423(3)

7.7 Röntgen-Pulver-Strukturanalyse von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ und $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$

7.7.1 Kristallographische Daten und Angaben zu den Messungen von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$ und $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$

	$(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$	$(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$
Formeleinheit	$\text{BBr}_3\text{P}_4\text{S}_3$	$\text{BI}_3\text{P}_4\text{S}_3$
Relative Molmasse $[\text{g mol}^{-1}]$	470.64	611.62
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/m$ (No. 11)	$Pnma$ (No. 62)
a [\AA]	8.8854(1)	12.5039(5)
b [\AA]	10.6164(2)	11.3388(5)
c [\AA]	6.3682(1)	8.9298(4)
α [$^\circ$]	90	90
β [$^\circ$]	108.912(1)	90
γ [$^\circ$]	90	90
V [\AA^3]	568.29(2)	1266.06(9)
Z	2	4
T [K]	298.15	298.15
Diffraktometer	STOE Stadi P	STOE Stadi P
Röntgenstrahlung	$\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 154.05$ pm	$\text{MoK}\alpha_1$, $\lambda = 70.93$ pm
Meßbereich 2θ [$^\circ$]	6 bis 85	3 bis 54
gemessen Reflexe	7800	4200
unabhängige Reflexe	432	884
Zahl der freien Parameter	17	15
R_p	0.065	0.044
wR_p	0.083	0.056
R_F	0.072	0.064

7.7.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BBr}_3)$

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}^a
P1	2e	0.5101(8)	0.2500	0.7451(12)	0.032(3)
P2	2e	0.833(1)	0.2500	0.629(1)	0.052(3)
P3	4f	0.8688(7)	0.1511(4)	0.9534(9)	0.066(2)
S1	2e	0.5891(8)	0.2500	0.478(1)	0.033(3)
S2	4f	0.6265(7)	0.1045(4)	0.9271(9)	0.060(2)
B	2e	0.271(3)	0.2500	0.652(4)	0.01(9)
Br1	2e	0.2461(4)	0.2500	0.9777(5)	0.053(1)
Br2	4f	0.1960(3)	0.0942(2)	0.5133(4)	0.071(1)

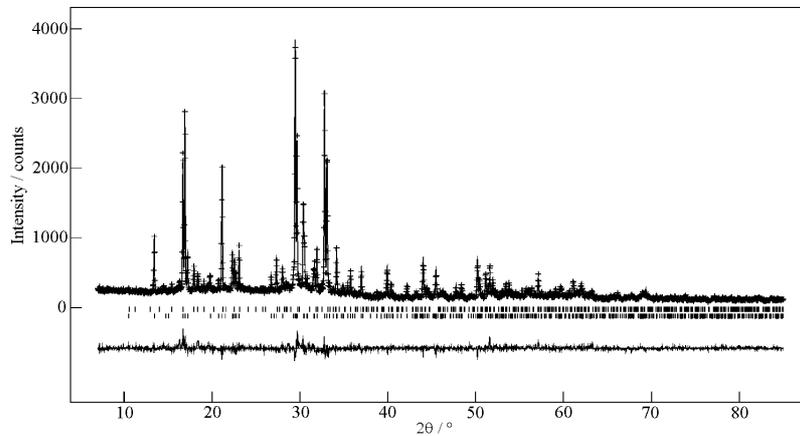
^a U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

7.7.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $(\text{P}_4\text{S}_3)\cdot(\text{BI}_3)$

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{iso}^a
P1	4c	0.108(1)	0.2500	0.3038(6)	0.055(5)
P2	4c	0.1828(9)	0.2500	-0.020(3)	0.050(5)
P3	8d	0.0258(6)	0.1455(6)	0.0164(7)	0.031(3)
S1	4c	0.2585(8)	0.2500	0.200(1)	0.031(4)
S2	8d	0.0304(6)	0.1020(7)	0.2511(7)	0.021(2)
B	4c	0.1354(2)	0.2500	0.5266(6)	0.05(4)
I1	4c	-0.0259(2)	0.2500	0.6382(3)	0.045(1)
I2	8d	0.2274(2)	0.0867(2)	0.5883(3)	0.0524(7)

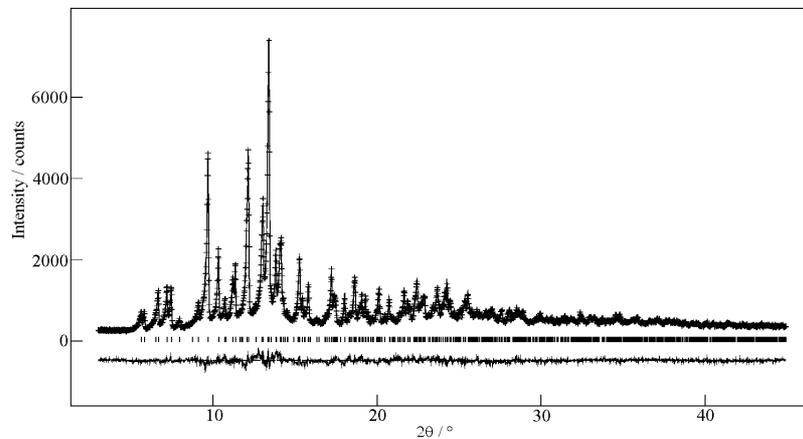
^a U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

7.7.4 Beobachtete und berechnete Röntgen-Pulver-diffraktogramme sowie die Differenzprofile der Rietveld-Verfeinerung von $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$



Kreuze: Beobachtete Röntgen-Pulverdiffraktogramme. Linie: berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramme. Erlaubte Positionen der Reflexe von $(P_4S_3) \cdot (BBr_3)$ (untere Reihe) und P_4S_3 (obere Reihe) sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

7.7.5 Beobachtete und berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramme, sowie die Differenz-Profile der Rietveld-Verfeinerung von $(P_4S_3) \cdot (BI_3)$



Kreuze: Beobachtete Röntgen-Pulverdiffraktogramme. Linie: berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramme. Erlaubte Positionen der Reflexe von sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

8 Literatur

¹ (a) G. S. H. Chen, J. Passmore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 559; (b) G. S. H. Chen, J. Passmore, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 1251; (c) R. Minkwitz, A. Liedtke, *Z. Naturforsch.*, **1989**, 44B, 679.

² (a) J. Shamir, S. Luski, S. Cohen, D. Gibson, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2301; (b) P. N. Gates, H. C. Knachel, A. Finch, A. V. Fratini, A. N. Fitch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2719; (c) P. Reich, H. Preiss, *Z. Chem.*, **1967**, 7, 115; (d) R. Rafaeloff, J. Shamir, *Spectrochim. Acta*, **1974**, 30A, 1305; (e) J. Shamir, B. J. van der Kehlen, M. A. Herman, R. Rafaeloff, *J. Raman Spectrosc.*, **1981**, 11, 215; (f) W. Wieker, A.-R. Grimmer, *Z. Naturforsch.*, **1967**, 22B, 257; (g) W. Wieker, A.-R. Grimmer, *Z. Naturforsch.*, **1966**, 21B, 1103.

³ K. B. Dillon, R. K. Harris, P. N. Gates, A. S. Muir, A. Root, *Spectrochim. Acta*, **1991**, 47A, 831.

⁴ (a) W. Gabes, H. Gerding, *Recueil*, **1971**, 90, 157; (b) W. Gabes, K. Olie, H. Gerding, *Recueil*, **1972**, 91, 1367; (c) J. Shamir, S. Schneider, B. J. van der Kehlen, *J. Raman Spectrosc.*, **1986**, 17, 463.

⁵ I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 132.

⁶ Ch. Aubauer, T. M. Klapötke, A. Schulz, *Int. J. Vibr. Spectrosc.*, **1999**, 3, 4 (<http://www.ijvs.com/volume3/edition2/section4.htm>).

⁷ M. Kaupp, Ch. Aubauer, G. Engelhardt, T. M. Klapötke, O. L. Malkina, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 3687.

⁸ (a) H. Preiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1971**, 380, 51; (b) H. Preiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1971**, 380, 56; (c) W. F. Zelezny, N. C. Baenzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 6151; (d) D. Clark, H. M. Powell, A. F. Wells, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 642; (e) J. C. Taylor, A. B. Waugh, *Polyhedron*, **1983**, 2, 211; (f) J. Shamir, S. Schneider, A. Bino, S. Cohen, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 114, 35; (g) J. Shamir, S. Schneider, A. Bino, S. Cohen, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 114, 141; (h) C. F. Erdbrügger, P. G. Jones, R. Schelbach, E. Schwarzmann, G. M. Sheldrick, *Acta*

Crystallogr., **1987**, C43, 1857; (i) H. Preut, D. Lennhoff, R. Minkwitz, *Acta Crystallogr.*, **1992**, C48, 1648; (j) M. L. Ziegler, B. Nuber, K. Weidenhammer, G. Hoch, *Z. Naturforsch.*, **1977**, 32B, 18; (k) P. H. Collins, M. Webster, *Acta Crystallogr.*, **1972**, B28, 1260; (l) B. Krebs, B. Buss, W. Berger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1973**, 397, 1; (m) T. J. Kistenmacher, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 2150; (n) T. J. Kistenmacher, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 122; (o) A. Finch, A. N. Fitch, P. N. Gates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 957; (p) P. N. Gates, H. C. Knachel, A. Finch, A. V. Fratini, A. N. Fitch, O. Nardone, J. C. Otto, D. A. Snider, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 2719; (q) B. Neumüller, C. Lau, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622, 1847; (r) G. V. Khvorykh, S. I. Troyanov, A. I. Baranov, A. A. Sereov, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 1026; (s) A. I. Baranov, G. V. Khvorykh, S. I. Troyanov, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1240; (t) J. Beck, K. Müller-Buschbaum, F. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 975.

⁹ W. Gabes, K. Olie, *Acta Crystallogr.*, **1970**, B26, 443.

¹⁰ G. L. Breneman, R. D. Willett, *Acta Crystallogr.*, **1967**, 23, 467.

¹¹ S. Pohl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1983**, 498, 15.

¹² (a) A.-R. Grimmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1973**, 400, 105; (b) K. B. Dillon, P. N. Gates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 348; (c) A. Finch, P. N. Gates, F. J. Ryan, F. F. Bentley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 1863; (d) K. B. Dillon, M. P. Nisbet, T. C. Waddington, *Inorg. Nucl. Chem. Lett*, **1973**, 9, 63; (e) K. B. Dillon, W. G. Platt, *Polyhedron*, **1982**, 1, 123; (f) K. B. Dillon, W. G. Platt, *Polyhedron*, **1983**, 2, 641.

¹³ K. C. Malhotra, D. S. Katoch, *Aust. J. Chem.*, **1975**, 28, 991.

¹⁴ Ch. Aubauer, M. Kaupp, T. M. Klapötke, H. Nöth, H. Piotrowski, W. Schnick, J. Senker, M. Suter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.

¹⁵ J. Beck, A. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, 621, 1042.

¹⁶ N. Kuhn, J. Fahl, D. Bläser, R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 729.

¹⁷ *Handbook of Chemistry and Physics*, 52. Aufl., R. C. Weast (Hrsg.), The Chemical Rubber Co., Cleveland, **1971 - 1972**, D-146.

¹⁸ M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 118.

¹⁹ (a) B. R. McGarvey, M. J. Taylor, D. G. Tuck, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 2010; (b) R. Coloton, D. Dakternieks, J. Hauenstein, *Aust. J. Chem.*, **1981**, *34*, 949.

²⁰ s. z.B. H. Takashima, M. Hada, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *235*, 13.

²¹ F. Ruthe, P. G. Jones, W.-W. du Mont, P. Deplano, M. L. Mercuri, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 1105.

²² T. Birchall, P. A. W. Dean, B. della Valle, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.*, **1953**, *51*, 667.

²³ G. M. Begun, C. R. Boston, G. Torsi, G. Mamantov, *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 886.

²⁴ L. A. Woodward, A. A. Nord, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2655.

²⁵ M. Baudler, G. Wetter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1964**, *329*, 3.

²⁶ (a) O. Stecher, E. Wiberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1942**, *75*, 2003; (b) E. Wiberg, H. Graf, M. Schmidt, R. Usón, *Z. Naturforsch.*, **1952**, *7B*, 578; (c) E. Wiberg, H. Graf, R. Usón, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1953**, *275*, 221; (d) G. W. Fraser, N. N. Greenwood, B. P. Straughan, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3742.

²⁷ S. Pohl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1983**, *498*, 20.

²⁸ (a) Z. Zak, M. Cernik, *Acta Crystallogr.*, **1996**, *C52*, 716; (b) Y. C. Leung, J. Waser, *J. Phys. Chem.*, **1956**, *60*, 539.

²⁹ V. A. Ginsburg, N. F. Privezentsva, *Zh. Obshch. Khim.*, **1958**, *28*, 736.

- ³⁰ W.-W. duMont, V. Stenzel, J. Jeske, P. G. Jones, A. Sebald, S. Pohl, W. Saak, M. Bätcher, *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 1502.
- ³¹ (a) Ch. Aubauer, G. Engelhardt, T. M. Klapötke, A. Schulz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 1729; (b) Ch. Aubauer, T. M. Klapötke, P. Mayer, *Acta Crystallogr.*, **2001**, E57, 1.
- ³² s. z.B. K. B. Dillon, M. G. C. Dillon, T. C. Waddington, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1976**, 38, 132.
- ³³ E. Schulz-Lang, U. Abraham, J. Strähle, E. M. Vaquez-Lopez, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 999.
- ³⁴ K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1981**, 17, 201.
- ³⁵ S. G. Frankiss, F. A. Miller, H. Stammreich, Th. T. Sans, *Spectrochim. Acta*, **1967**, 23A, 543.
- ³⁶ A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- ³⁷ T. M. Klapötke, A. Schulz, P. S. White, M. J. Crawford, *Heteroatom. Chem.*, **1998**, 9, 129.
- ³⁸ A. W. Hoffmann, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **1871**, 4, 605.
- ³⁹ F. Seel, K.-D. Velleman, *Chem. Ber.*, **1972**, 105, 406.
- ⁴⁰ F. Seel, H. Keim, *Chem. Ber.*, **1979**, 112, 2278.
- ⁴¹ (a) A. Sequerira, W. C. Hamilton, *J. Chem. Phys.*, **1967**, 47, 1818; (b) L. W. Schroeder, J. J. Rush, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 1968.
- ⁴² (a) H. J. Breunig, M. Denker, K. H. Ebert, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, 623, 1151; (b) K. N. Robertson, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, O. Knop, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, 623, 105.

- ⁴³ E. Fluck, J. Svara, B. Neumüller, H. Riffel, H. Thurn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1986**, 536, 129.
- ⁴⁴ G. Kociok-Köhn, J. G. Winter, A. C. Filippou, *Acta Crystallogr.*, **1999**, C55, 351.
- ⁴⁵ Ch. Aubauer, K. Davidge, T. M. Klapötke, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 1783.
- ⁴⁶ E. Rytter, H. A. Øye, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1973**, 35, 4311.
- ⁴⁷ S. Lochschmitt, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, München, **1985**.
- ⁴⁸ F. Ramirez, E. A. Tsolis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 82, 7553.
- ⁴⁹ S. F. Spangenberg, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1006.
- ⁵⁰ (a) N. Bricklebank, S. M. Godfrey, A. G. Mackie, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 355; (b) N. Bricklebank, S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2261; (c) N. Bricklebank, S. M. Godfrey, M. G. Mackie, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, P. J. Kobryn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 101.
- ⁵¹ S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, ³¹P-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1993**, Vol. 3.
- ⁵² J. Tarible, *C. R. Seances Acad. Sci.*, **1893**, 116, 1521.
- ⁵³ E. Wiberg, K. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1933**, 213, 94.
- ⁵⁴ A. F. Armington, J. R. Weiner, G. H. Moates, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 483.
- ⁵⁵ R. R. Holmes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1960**, 12, 266.

- ⁵⁶ A. H. Cowley, S. T. Cohen, *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 1200.
- ⁵⁷ R. F. Mitchell, J. A. Bruce, A. F. Armington, *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 915.
- ⁵⁸ G. W. Chantry, A. Finch, P. N. Gates, D. Steele, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 896.
- ⁵⁹ H. Terao, T. Okuda, H. Negita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, *51*, 710.
- ⁶⁰ H. Terao, M. Fukura, T. Okuda, H. Negita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, *56*, 1728.
- ⁶¹ D. L. Black, R. C. Taylor, *Acta Crystallogr.*, **1975**, *B31*, 1116.
- ⁶² M. S. Lube, R. L. Wells, P. White, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 5007.
- ⁶³ F. Weller, M. Möhlen, K. Dehnicke, *New Cryst. Struct.*, **1997**, *212*, 159.
- ⁶⁴ D. S. Payne, *Quart. Rev.*, **1961**, *15*, 173.
- ⁶⁵ R. R. Holmes, *J. Chem. Educ.*, **1963**, *40*, 125.
- ⁶⁶ z.B. R. W. Parry, T. C. Bissot, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 1524.
- ⁶⁷ D. Cook, *Can. J. Chem.*, **1963**, *41*, 522.
- ⁶⁸ (a) A. Haaland, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1989**, *101*, 1017; (b) C. W. Bauschlicher, A. Ricca, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *237*, 14; (c) V. Jonas, G. Frenking, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1489; (d) H. Umeyama, K. Morokuma, *J. Chem. Am. Soc.*, **1976**, *98*, 7208; (e) P. Fowler, *Nature*, **1992**, *355*, 586; (f) D. Fujiang, P. Fowler, A. C. Legon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 113; (g) A. Skancke, P. N. Skancke, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 15079; (h) D. J. Hankinson, J. Almlöf, K. R. Leopold, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 6904; (i) M. D. Allendorf, C. F. Melius, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 2670.
- ⁶⁹ R. S. Mulliken, W. B. Pearson, *Molecular Complexes*, Wiley, New York, **1969**.

- ⁷⁰ A. Y. Timoshkin, A. V. Suvorov, H. F. Bettinger, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 5687.
- ⁷¹ V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 8741.
- ⁷² (a) E. W. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 502; (b) P. Cassoux, R. L. Kuczkowski, A. Serafini, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 3005; (c) A. C. Legon, H. E. Warner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1397; (d) A. G. Avent, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Lui, G. Mignani, C. Richard, E. Roche, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 855.
- ⁷³ Ch. Aubauer, G. Engelhardt, T. M. Klapötke, H. Nöth, A. Schulz, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2245.
- ⁷⁴ Ch. Aubauer, K. Davidge, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Piotrowski, A. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 2373.
- ⁷⁵ Ch. Aubauer, T. M. Klapötke, A. Schulz, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2001**, *543*, 285.
- ⁷⁶ J. Tarible, *C. R. Seances Acad. Sci.*, **1901**, *132*, 204.
- ⁷⁷ M. Baudler, G. Fricke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1963**, *319*, 212.
- ⁷⁸ (a) R. Jürgens, J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, *276*, 263; (b) R. Ahlrichs, M. R. Bär, M. Häser, E. Sattler, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, *184*, 353.
- ⁷⁹ Ring, M. A.; Donnay, J. D. H.; Koski, W. S. *Inorg. Chem.*, **1962**, *1*, 109.
- ⁸⁰ S. Konaka, T. Ito, Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1966**, *39*, 1146.
- ⁸¹ M. Atoji, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **1957**, *27*, 195.
- ⁸² E. T. Lance, J. M. Haschke, D. R. Peacor, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 780.
- ⁸³ P. R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Crystallogr.*, **1979**, *B35*, 546.

- ⁸⁴ H. Hartl, M. Rama, *Z. Naturforsch.*, **1979**, 34B, 1035.
- ⁸⁵ J. R. Durig, Z. Shen, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1997**, 397, 179.
- ⁸⁶ J. Mason (Hrsg.), *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, **1989**, S. 454.
- ⁸⁷ E. M. Menger, W. S. Veeman, *J. Magn. Reson.*, **1982**, 46, 257.
- ⁸⁸ R. K. Harris, A. Root, *Mol. Phys.*, **1989**, 66, 993.
- ⁸⁹ G. K. Semin, T. A. Babushkina, G. G. Yakobsen (Hrsg.), *Nuclear Quadrupole Resonance in Chemistry*, **1975**, S. 473.
- ⁹⁰ (a) U. Pidun, M. Stahl, G. Frenking, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 869; (b) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR*, **1990**, 23, 165.
- ⁹¹ M. L. Dewaulle, F. Francois, *C. R. Seances Acad. Sci.*, **1945**, 220, 817.
- ⁹² J. R. Durig, S. Riethmiller, V. F. Kalasinsky, J. D. Odom, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 2729.
- ⁹³ J. D. Odom, S. Riethmiller, J. D. Witt, J. R. Durig, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1123.
- ⁹⁴ R. J. H. Clark, D. M. Rippon, *J. Mol. Spectrosc.*, **1974**, 72, 58.
- ⁹⁵ R. J. H. Clark, P. D. Mitchell, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2225.
- ⁹⁶ H. Stammreich, R. Forneris, Y. Tavares, *J. Chem. Phys.*, **1956**, 25, 580.
- ⁹⁷ (a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533; (b) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 6801.
- ⁹⁸ H. Hirao, K. Omoto, H. Fujimoto, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 5807.

- ⁹⁹ H. Anane, A. Boutalib, I. Nebot-Gil, F. Tomas, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1999**, 463, 53.
- ¹⁰⁰ A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 899.
- ¹⁰¹ A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 83, 735.
- ¹⁰² G. Frenking, S. Fau, C. M. Marchand, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 6648.
- ¹⁰³ F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, I. Jaffe, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, United States Government Printing Office, Washington, D.C., **1952**.
- ¹⁰⁴ H. Anane, A. Boutalib, I. Nebot-Gil, F. Tomas, *J. Phys. Chem A*, **1998**, 102, 7070.
- ¹⁰⁵ (a) K. Iijima, E. Koshimizu, S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1981**, 54, 2255; (b) K. Iijima, E. Koshimizu, S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, 55, 2551; (c) K. Iijima, E. Koshimizu, S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 52, 3204.
- ¹⁰⁶ L. S. Bartell, L. O. Brockway, *J. Chem. Phys.*, **1960**, 32, 512.
- ¹⁰⁷ J. Bruckmann, C. Krüger, *Acta Crystallogr.*, **1965**, C52, 1733.
- ¹⁰⁸ S. O. Grim, W. McFarlane, *Nature*, **1965**, 208, 995.
- ¹⁰⁹ M. L. Denniston, D. R. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1974**, 36, 1461.
- ¹¹⁰ (a) M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 2196; (b) M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 258, 373.
- ¹¹¹ A. W. Cordes, R. D. Joyner, R. D. Shores, E. D. Dill, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 132.
- ¹¹² H. Nowotnick, K. Stumpf, R. Blachnik, H. Reuter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 693.

- ¹¹³ Ch. Aubauer, T. M. Klapötke, A. Schulz, *J. Mol. Model.*, **2000**, *6*, 76.
- ¹¹⁴ J. D. Head, K. A. R. Mitchell, G. M. Sheldrick, *Can. J. Chem.*, **1977**, *55*, 790.
- ¹¹⁵ C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Angew. Chem.*, **1983**, *95*, 800.
- ¹¹⁶ M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 291.
- ¹¹⁷ M. Di Vaira, B. E. Mann, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 3725.
- ¹¹⁸ (a) L. Y. Goh, W. Chen, R. C. S. Wong, *Organometallics*, **1999**, *18*, 306; (b) L. Y. Goh, W. Chen, R. C. S. Wong, *Organometallics*, **1995**, *14*, 3886; (c) L. Y. Goh, C. Wei, R. C. S. Wong, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 1838; (d) L. Y. Goh, C. Wei, R. C. S. Wong, *Phosphorus Sulfur*, **1994**, *93-94*, 209.
- ¹¹⁹ Ch. Aubauer, E. Irran, T. M. Klapötke, W. Schnick, A. Schulz, J. Senker, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- ¹²⁰ Ch. Aubauer, E. Irran, Ch. Keck, T. M. Klapötke, W. Schnick, A. Schulz, J. Senker, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.
- ¹²¹ A. Vos, E. Keulen, *Acta Crystallogr.*, **1957**, *11*, 615.
- ¹²² (a) R. A. Dwek, R. E. Richards, D. Taylor, G. J. Penney, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 935; (b) L. Kolditz, E. Wahner, *Z. Chem.*, **1972**, *12*, 389.
- ¹²³ D. Lathrop, H. Eckert, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 7895.
- ¹²⁴ (a) V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield, J. R. van Walzer, *Topics Phosphorus Chem.*, **1967**, *4*, 227; (a) K. B. Dillon, M. G. C. Dillon, T. C. Waddington, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1976**, *38*, 1149.
- ¹²⁵ W. Buder, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1975**, *415*, 263.

- ¹²⁶ K.B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1978**, *14*, 511.
- ¹²⁷ W. Buder, A. Schmidt, *Chem. Ber.*, **1975**, *106*, 3812.
- ¹²⁸ (a) H. W. Roesky, *Angew. Chem.*, **1967**, *79*, 651; (b) P. Volgnandt, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1976**, *425*, 189.
- ¹²⁹ P. Volgnandt, R.-A. Laber, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1976**, *427*, 17.
- ¹³⁰ H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **1986**, *41B*, 303.
- ¹³¹ (a) R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1973**; (b) W. S. Sheldrick, *Pentacoordinated Phosphorus*, Am. Chem. Soc. Monograph, No 175, Washington, **1980**, *Vol. 1*.
- ¹³² H. A. Klein, H. P. Latscha, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1974**, *406*, 214.
- ¹³³ A. I. Rezvukhin, G. G. Furin, *J. Fluorine Chem.*, **1981**, *17*, 103.
- ¹³⁴ A. H. Cowly, F. P. Gabbai, G. Bertrand, C. J. Carrano, M. R. Bond, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *493*, 95.
- ¹³⁵ U. Englert, P. Paetzold, E. Eversheim, *Z. Kristallogr.*, **1993**, *208*, 307.
- ¹³⁶ D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **1987**, *120*, 1713.
- ¹³⁷ J. R. Görlich, H. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, *620*, 707.
- ¹³⁸ U. Müller, *Chem. Ber.*, **1977**, *110*, 788.
- ¹³⁹ M. Larbig, M. Nieger, V. von der Gönna, A. V. Ruban, E. Niecke, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 505.

- ¹⁴⁰ A. H. Cowly, F. Gabbai, R. Schluter, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3142.
- ¹⁴¹ H. G. Horn, *Makromol. Chem.*, 1970, **138**, 163.
- ¹⁴² Ch. Aubauer, T. M. Klapötke, H. Nöth, A. Schulz, M. Suter, J. Weigand, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2000**, 2491.
- ¹⁴³ Ch. Aubauer, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, G. Kramer, A. Schulz, J. Weigand, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, eingereicht.
- ¹⁴⁴ (a) T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchold, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 2197; (b) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 509; (c), T. M. Klapötke, P. Geißler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 3365.
- ¹⁴⁵ (a) H. Hess, D. Forst, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1966**, *342*, 240; (b) L. G. Hoard, R. A. Jacobson, *J. Chem. Soc.*, **1966**, 1203.
- ¹⁴⁶ A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 4343.
- ¹⁴⁷ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98*, Revision A.6, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- ¹⁴⁸ T. M. Klapötke, A. Schulz, *Quantum Chemical Methods in Main-Group Chemistry*, Wiley & Sons, Chichester, **1998**.

- ¹⁴⁹ (a) C. W. Bauschlicher, H. Partridge, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *231*, 277; (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648; (c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38* 3098; (d) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37* 785; (e) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, *58*, 1200.
- ¹⁵⁰ (a) P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, 1762; (b) A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.*, **1993**, *80*, 1431.
- ¹⁵¹ M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 1602.
- ¹⁵² D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, **1990**, *77*, 123.
- ¹⁵³ A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.*, **1993**, *80*, 1431.
- ¹⁵⁴ V. G. Malkin, O. L. Malkina, L. A. Eriksson, D. R. Salahub, in *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*, J. M. Seminario und P. Politzer (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, **1995**, *Vol. 2*.
- ¹⁵⁵ V. G. Malkin, O. L. Malkina, M. E. Casida, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 5898.
- ¹⁵⁶ W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, in *NMR-Basic Principles and Progress*, Springer, Heidelberg, **1990**, *Vol. 23*, S. 165ff.
- ¹⁵⁷ (a) J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, **1992**, *B45*, 13244; (b) J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids*, P. Ziesche und H. Eischrig (Hrsg.), Akademie Verlag, Berlin, **1991**; (c) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev.*, **1992**, *B46*, 6671.
- ¹⁵⁸ deMon program, D. R. Salahub, R. Fournier, P. Mlynarski, I. Papai, A. St-Amant, J. Ushio, in *Density Functional Methods in Chemistry*, J. Labanowski und J. Andzelm (Hrsg.), Springer, New York, **1991**; A. St-Amant, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *169*, 387.

¹⁵⁹ (a) C. Edmiston, K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **1963**, *35*, 457; (b) C. Edmiston, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, **1965**, *43*, 597; (c) S. F. Boys, in *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State*, P. O. Löwdin (Hrsg.), Academic Press, New York, **1966**, S. 253ff. Dieses Verfahren wird oft irrtümlich J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.*, **1963**, *35*, 457 zugeschrieben.

¹⁶⁰ C. J. Jameson, A. de Dios, A. K. Jameson, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *167*, 575.

¹⁶¹ O. L. Malkina, B. Schimmelpfennig, M. Kaupp, B. A. Hess, P. Chandra, U. Wahlgren, V. G. Malkin, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *296*, 93.

¹⁶² (a) J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, 1986, **B33**, 8822; (b) J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.*, **1986**, *B33*, 8800.

¹⁶³ O. Glemser, A. Smalc, *Angew. Chem.*, **1969**, *81*, 531.

¹⁶⁴ J. Passmore, P. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 804.

¹⁶⁵ Ch. Aubauer, Diplom-Arbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, München, **1998**.

¹⁶⁶ R. J. Gillespie, M. J. Morton, J. M. Sowa, *Adv. Raman Spectrosc.*, **1972**, *1*, 539.

¹⁶⁷ L. Maier, *Angew. Chem.*, **1959**, *71*, 574.

¹⁶⁸ K. Schwetlick, H. G. O. Becker, G. Domschke, F. Fanghänel, M. Fischer, G. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum*, 18. ber. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1993**.

¹⁶⁹ B. Wrackmeyer, *Chem. i. u. Zeit*, **1988**, *21*, 100.

¹⁷⁰ Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Siemens Analytical Instrument Division, Madison, WI, **1996**.

- ¹⁷¹ G. M. Sheldrick, SHELXS97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.
- ¹⁷² G. M. Sheldrick, SHELXL97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.
- ¹⁷³ G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siliqi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *Acta Crystallogr.*, **1996**, *A52*, C-79.
- ¹⁷⁴ J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 89.
- ¹⁷⁵ A. Altomare, M. C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moltineri, G. J. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.*, **1995**, *28*, 842.
- ¹⁷⁶ A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. J. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.*, **1994**, *27*, 435.
- ¹⁷⁷ A. C. Larson, R. B. von Dreele, *General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, Report LAUR 86-748; Los Alamos, NM, **1990**.

Curriculum vitae

Angaben zu Person

Name	Christoph Stefan Maximilian Aubauer
Geburtsdatum und -ort	27. Mai 1971 in Linz / Donau
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

<i>9 / 1977 – 7 / 1981</i>	Grundschule Dingolfing
<i>9 / 1981 – 2 / 1984</i>	Gymnasium Dingolfing
<i>3 / 1984 – 7 / 1987</i>	Heinrich-Heine-Gymnasium München
<i>9 / 1987 – 7 / 1991</i>	Gisela-Gymnasium München
<i>7 / 1991</i>	allgemeine Hochschulreife

Bundeswehr

<i>9 / 1991 – 12 / 1991</i>	7. Marineversorgungsschule in List / Sylt
<i>1 / 1992 – 12 / 1992</i>	6. Minensuchgeschwader in Wilhelmshaven

Universität

<i>10 / 1992</i>	Beginn des Studiums der Chemie (Diplom) an der Ludwig-Maximilians-Universität München
<i>5 / 1995</i>	Vordiplom nach dem 5. Fachsemester
<i>7 / 1998</i>	Abschluß des Studiums mit dem Hauptdiplom am 17. Juli 1998
<i>7 / 1998 – 5 / 2001</i>	Anfertigung der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. T. M. Klapötke

Forschungspraktika

- 10 / 1995 – 12 / 1995 organisch-chemisches Fortgeschrittenenpraktikum bei Prof. Dr. R. Gompper an der Ludwig-Maximilians-Universität München
"Nitronylnitroxid-Radikale"
- 2 / 1996 – 4 / 1996 anorganisch-chemisches Fortgeschrittenenpraktikum bei Prof. Dr. A. Weiß an der Ludwig-Maximilians-Universität München
"Schadstoff- und Schallmessungen im Inntal"
- 9 / 1996 – 10 / 1996 pharmakologisch-toxikologisches Fortgeschrittenenpraktikum bei Priv.-Doz. Dr. F. X. Reichl am Walther-Straub-Institut für Pharmakologie und Toxikologie der Ludwig-Maximilians-Universität München
"In-vivo Untersuchungen der Wirkung von Monoethyl-meso-2,3-dimercaptosuccinat auf die Ausscheidung von Arsen bei Gabe von ¹⁴C-Oxophenylarsin-Therapieversuch am Vergiftungsmodell"

Diplomarbeit

- 1 / 1998 – 7 / 1998 Diplomarbeit bei Prof. Dr. T. M. Klapötke an der Ludwig-Maximilians-Universität München
"Binäre Phosphor-Iod-Kationen"

Beruflicher Werdegang

- seit 9 / 1998* wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München

Mitgliedschaften

- Gesellschaft Deutscher Chemiker (1998)
National Geographic Society (1999)

Publikationsliste

1. *The PI_4^+ cation has an extremely large negative ^{31}P chemical shift, due to spin-orbit coupling. A quantum-chemical prediction and its confirmation by solid-state NMR spectroscopy*

M. Kaupp, Ch. Aubauer, G. Engelhardt, T. M. Klapötke, O. L. Malkina, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 3897.

2. *Raman and IR spectra of the compounds $PI_4^+MF_6^-$ ($M = As, Sb$) and $PI_4^+EI_4^-$ ($E = Al, Ga, In$)*

Ch. Aubauer, T. M. Klapötke, A. Schulz, *Int. J. Vib. Spectrosc.*, **1999**, *3*, 4 (<http://www.ijvs.com/volume3/edition2/section4.htm>).

3. *1, 1, 1, 2, 2-Pentaiodinediphosphanium cations, $P_2I_5^+EI_4^-$ ($E = Al, Ga, In$): synthesis and characterisation by ^{31}P MAS NMR, IR and Raman spectroscopy*

Ch. Aubauer, G. Engelhardt, T. M. Klapötke, A. Schulz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1729.

4. *An experimental and theoretical study on the novel tetraphosphorus triselenide boron triiodide (P_4Se_3)·(BI_3) adduct*

Ch. Aubauer, T. M. Klapötke, A. Schulz, *J. Mol. Model.*, **2000**, *6*, 76.

5. *Synthesis and characterization of the phosphorus halide boron halide complexes $X_3P·BY_3$ ($X = Cl, Br, I$; $Y = Br, I$) by ^{31}P MAS NMR, IR and Raman spectroscopy and the crystal structure of $Br_3P·BBr_3$*

Ch. Aubauer, G. Engelhardt, T. M. Klapötke, H. Nöth, A. Schulz, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2245.

6. *Synthese, Kristallstruktur und Schwingungsspektren von Dimethylphosphonium-tetrachloroaluminat, $H_2PMe_2^+AlCl_4^-$*

Ch. Aubauer, K. Davidge, T. M. Klapötke, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 1783.

7. *Crystal structures of the phosphorus-boron adducts $n-Pr_3P \cdot BBr_3$ and $I_3P \cdot BBr_3$*

Ch. Aubauer, K. Davidge, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Piotrowski, A. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 2373.

8. *1, 1, 1, 2, 2-Pentaiodinediphosphanium tetraiodo-gallate(III), $P_2I_5^+GaI_4^-$*

Ch. Aubauer, T. M. Klapötke, P. Mayer, *Acta Crystallogr.*, **2001**, E57, 1.

9. *1,3-Diphenyl-2,2,2,4,4,4-hexazido-1,3-diaza-2,4-diphosphetidine: synthesis and structural characterisation of the first nitrogen-penta-coordinated phosphorus with three azide-groups*

Ch. Aubauer, T. M. Klapötke, H. Nöth, A. Schulz, M. Suter, J. Weigand, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2000**, 2491.

10. *Synthesis and characterization of the novel tetraphosphorus trisulfide boron triiodide (P_4S_3)·(BI_3) adduct: X-ray powder diffraction, ^{31}P MAS NMR, IR and Raman spectroscopy*

Ch. Aubauer, Ch. Keck, E. Irran, T. M. Klapötke, W. Schnick, A. Schulz, J. Senker, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.

11. *On the bonding, structure and thermodynamics of phosphorus halide boron halide complexes $X_3P \cdot BY_3$ ($X, Y = Cl, Br, I$)*

Ch. Aubauer, T. M. Klapötke, A. Schulz, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **2001**, 543, 285.

12. *A theoretical and experimental study on the Lewis-acid-base adducts $(P_4E_3) \cdot (BX_3)$ ($E = S, Se$; $X = Br, I$) and $(P_4E_3) \cdot (NbCl_5)$*

Ch. Aubauer, E. Irran, T. M. Klapötke, W. Schnick, A. Schulz, J. Senker, *Inorg. Chem.*, im Druck.

13. *Characterisation of the tetrahalophosponium cations $PBr_nI_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$) by ^{31}P MAS NMR, IR and Raman spectroscopy and the crystal structures of $PI_4^+AlCl_4^-$, $PI_4^+AlBr_4^-$ and $PI_4^+GaI_4^-$*

Ch. Aubauer, M. Kaupp, T. M. Klapötke, H. Nöth, H. Piotrowski, W. Schnick, J. Senker, M. Suter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.

14. *Synthesis, characterization and crystal structure of 1,3-Dipentafluorophenyl-2,2,2,4,4,4-hexazido-1,3-diaza-2,4-diphosphetidine*

Ch. Aubauer, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, G. Kramer, A. Schulz, J. Weigand, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, eingereicht.

Posterpräsentationen

Synthesis and characterization of the novel tetraphosphorus trisulfide boron triiodide $(P_4S_3) \cdot (BI_3)$ adduct: X-ray powder diffraction, ^{31}P MAS NMR, IR and Raman spectroscopy

Ch. Aubauer, Ch. Keck, E. Irran, T. M. Klapötke, W. Schnick, A. Schulz, J. Senker, IX International Conference on Inorganic Ring Systems, Saarbrücken, 23. – 28. Juli 2000.