

Phosphorcyanide

Bachelor-Arbeit

Institut für Chemie der Universität Rostock
Abteilung Anorganische und Elementorganische Chemie

Jonas Bresien

19.08.2011

Inhaltsübersicht. Das Reaktionsverhalten diverser Phosphorhalogenide gegenüber CN-Verbindungen wurde untersucht, und einige neue Ansätze zur Synthese von P-CN-Verbindungen getestet.

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Anorganische und Elementorganische Chemie der Universität Rostock von März bis August 2011 unter der Betreuung von Professor Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Professor Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: Dr. Jörg Harloff

Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet. Die aus den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den 19.08.2011

Jonas Bresien

Danksagungen

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Professor Dr. Axel Schulz** für die Vergabe des interessanten Themas, das in mich gesetzte Vertrauen, die vielen hilf- und lehrreichen Gespräche, die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit, die Bereitstellung des Labors und das Interesse an meiner Arbeit.

Bedanken möchte ich mich ebenso bei Herrn **Dr. Alexander Villinger** für die informativen Gespräche, seine Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei der Arbeit im Labor, sowie für die Vermessung von Einkristallen und die Strukturverfeinerung. Herrn **Dr. Ronald Wustrack** möchte ich für die Einführung in die SCHLENK-Arbeitstechnik und die Einrichtung des Computerarbeitsplatzes danken.

Herrn **Dr. Jörg Harloff** danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, das große Interesse an meiner Arbeit, die informativen Gespräche sowie seine große Hilfsbereitschaft.

Ebenso möchte ich mich bei **Sebastian Lorenz**, **Thomas Jantz** und **Markus Karsch** bedanken, die mich herzlich in ihrem Labor aufgenommen haben, und mir bei Problemen jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen. Vielen Dank an die drei auch für das gute Klima im Labor.

Natürlich gilt mein Dank auch allen anderen Mitarbeitern im Arbeitskreis Schulz für die freundliche Aufnahme, die gute Zusammenarbeit sowie die unzähligen kleinen und großen Hilfen im Laboralltag.

Weiterhin möchte ich mich bei der analytischen Abteilung des Hauses bedanken. Bei Herrn **Dr. Dirk Michalik**, Frau **Brigitte Goronzi** und Frau **Heike Borgwaldt** für die Anfertigung der NMR-Spektren, bei Frau **Angela Weihs** für die Anfertigung der IR-Spektren sowie bei Frau **Sieglinde Pries** für die Durchführung der Elementaranalysen.

Mein Dank gilt ebenso meinen **Freunden** und **Kommilitonen** für die schöne bisherige Studienzeit. Ich hoffe, viele von ihnen im Masterstudiengang wiederzusehen und freue mich auf die gemeinsame Zeit!

Zu guter Letzt möchte ich mich ganz besonders bei meinen **Eltern** und **Großeltern** für ihre Unterstützung und ihr Verständnis bedanken, mit welchem sie mir das Studium überhaupt erst ermöglicht haben.

Herzlichen Dank!!

Für Elisa

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Zielstellung	1
1.2	Bisheriger Kenntnisstand	1
2	Ergebnisse und Diskussion	7
2.1	Phosphortricyanid $\text{P}(\text{CN})_3$	7
2.1.1	Darstellung von Phosphortricyanid.....	7
2.1.2	Charakterisierung des Phosphortricyanids	8
2.1.3	Quantenchemische Berechnungen	8
2.2	Tetraphenylphosphonium-hexachloridophosphat $[\text{PPh}_4][\text{PCl}_6]$	11
2.2.1	Darstellung von $[\text{PPh}_4][\text{PCl}_6]$	11
2.2.2	Charakterisierung des $[\text{PPh}_4][\text{PCl}_6]$	11
2.3	Tetraphenylphosphonium-cyanid $[\text{PPh}_4]\text{CN}$	13
2.3.1	Allgemeines	13
2.3.2	Versuchte Darstellung des $[\text{PPh}_4]\text{CN}$	13
2.4	Tetraphenylphosphonium-dicyanidoargentat(I) $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$	15
2.4.1	Darstellung von $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$	15
2.4.2	Charakterisierung von $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$	15
2.4.3	Röntgenkristallstrukturanalytik für $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$	16
2.5	Reaktion von Hexafluoridophosphat mit Me_3SiCN	18
2.5.1	Allgemeines	18
2.5.2	Reaktion von $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ mit Me_3SiCN	18
2.5.3	Charakterisierung der Reaktionslösung	18
2.5.4	Quantenchemische Berechnungen	20
2.6	Reaktion von PCl_5 mit NaCN in Pyridin.....	22
2.6.1	Allgemeines	22
2.6.2	Reaktionsdurchführung.....	22

2.6.3	Charakterisierung der Reaktionslösung.....	22
2.7	Reaktion von PCl_5 mit Me_3SiCN	23
2.7.1	Allgemeines	23
2.7.2	Reaktionsdurchführung	23
2.7.3	Charakterisierung des erhaltenen Feststoffs	23
2.8	Reaktion von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit BCl_3	25
2.8.1	Allgemeines	25
2.8.2	Reaktionsdurchführung	25
2.8.3	NMR-spektroskopische Charakterisierung der Reaktionslösung	25
2.8.4	NMR-spektroskopische Charakterisierung des isolierten Produkts	26
2.9	Zusammenfassung und Perspektiven.....	27
3	Experimenteller Teil.....	29
3.1	Allgemeine Informationen.....	29
3.2	Darstellung und analytische Daten zu den Verbindungen	30
3.2.1	Phosphortricyanid $\text{P}(\text{CN})_3$	30
3.2.2	Tetraphenylphosphonium-hexachloridophosphat $[\text{PPh}_4][\text{PCl}_6]$	30
3.2.3	Versuchte Darstellung von Tetraphenylphosphoniumcyanid $[\text{PPh}_4]\text{CN}$	31
3.2.4	Tetraphenylphosphonium-dicyanidoargentat(I) $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$	32
3.2.5	Umsetzung von $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ mit Me_3SiCN	32
3.2.6	Umsetzung von PCl_5 mit NaCN in Pyridin	32
3.2.7	Umsetzung von PCl_5 mit Me_3SiCN	33
3.2.8	Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit BCl_3	33
3.3	Details zu den Computerrechnungen.....	33
4	Anhang.....	35
4.1	Daten zu den Computerrechnungen	35
4.2	Spektren.....	36
4.3	Abbildungsverzeichnis	36
4.4	Schemataverzeichnis	37

4.5	Tabellenverzeichnis.....	37
4.6	Literatur- und Quellenverzeichnis.....	37

Verwendete Abkürzungen

a	axial	<i>m</i>	meta
ATR	<i>attenuated total reflection</i>	Me	Methyl
bspw.	beispielsweise	MeCN	Acetonitril
bzw.	beziehungsweise	MS	Massenspektrometrie
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
δ	chemische Verschiebung	NBO	<i>natural bond analysis</i>
d	Dublett	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
d.h.	das heißt	NPA	<i>natural population analysis</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie	<i>o</i>	ortho
DMSO	Dimethylsulfoxid	<i>p</i>	para
e	äquatorial (engl. <i>equatorial</i>)	Ph	Phenyl
Et	Ethyl	py	Pyridin
<i>et al.</i>	und andere (lat. <i>et alii/aliae</i>)	rel. Int.	relative Intensität
etc.	<i>et cetera</i>	RT	Raumtemperatur
ex.	im Überschuss (engl. <i>excess</i>)	s	Singulett (NMR), <i>strong</i> (IR)
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>	Sdp.	Siedepunkt
<i>i</i>	ipso	VB	<i>valence bond</i>
IR	Infrarotspektroskopie	vs	<i>very strong</i> (IR)
<i>J</i>	Kopplungskonstante	w	<i>weak</i> (IR)
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>	z.B.	zum Beispiel
m	Multiplett (NMR), <i>medium</i> (IR)	z.T.	zum Teil

Maßeinheiten

In dieser Arbeit werden die im Internationalen Einheitensystem (SI) gültigen Maßeinheiten verwendet. Alle davon abweichenden Einheiten und deren Umrechnung in SI-Einheiten sind im Folgenden aufgeführt.

Å	Angström, $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$	h	Stunden, $1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
°C	Grad Celsius, $T/\text{K} = T/^{\circ}\text{C} - 273.15$	min	Minuten, $1 \text{ min} = 60 \text{ s}$
eV	Elektronenvolt, $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$		

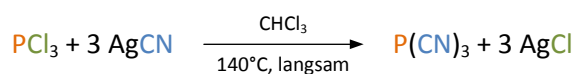
1 Einleitung

1.1 Zielstellung

Ziel der Arbeit ist es, Erkenntnisse über CN-reiche Phosphorverbindungen, insbesondere Anionen, zu gewinnen. Besonderer Fokus wurde dabei auf einen möglichen Zugangsweg zum Hexacyanidophosphat, $[\text{P}(\text{CN})_6]^-$, gelegt.

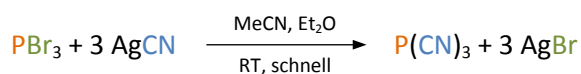
1.2 Bisheriger Kenntnisstand

In der Literatur finden sich zahlreiche Hinweise auf CN-Verbindungen des 3-wertigen Phosphors. Weitgehend charakterisiert ist das Phosphortricyanid, $\text{P}(\text{CN})_3$, welches erstmalig bereits 1835 von *Cenedella* ^[1] erwähnt wurde. Eine erste Synthesemethode geht auf *Hübner* und *Wehrhane* aus den Jahren 1863/64 zurück ^{[2],[3]}. Diese verwendeten AgCN , welches sie mit PCl_3 in Chloroform über mehrere Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 120 - 140°C erhitzen.



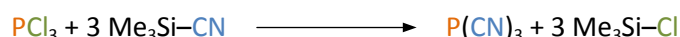
Schema 1: Darstellung von $\text{P}(\text{CN})_3$ nach *Hübner* und *Wehrhane*

Deutlich verbessert wurde diese Synthese 1971 durch *Jones* und *Coskran* ^[4]: Bei der Umsetzung von PCl_3 mit AgCN in Acetonitril (MeCN) unter Stickstoffatmosphäre läuft die Reaktion bereits bei Raumtemperatur innerhalb von 2 Stunden mit guter Ausbeute ab. Alternativ kann auch PBr_3 mit AgCN in MeCN ^[5] oder Diethylether (Et_2O) ^[6] umgesetzt werden.



Schema 2: Darstellung von $\text{P}(\text{CN})_3$ ausgehend von Phosphortribromid

Weitere Synthesewege umfassen die Umsetzung von PCl_3 mit Trimethylsilyl(iso)cyanid (Me_3SiCN) ^[7] bzw. Methoxydimethylsilylcyanid ^[8], wobei letzteres in 10 bis 25 min bei 30 - 50°C eine Ausbeute von 96.7% an $\text{P}(\text{CN})_3$ erzielt.



Schema 3: Darstellung von $\text{P}(\text{CN})_3$ ausgehend von Me_3SiCN

$\text{P}(\text{CN})_3$ hydrolysiert durch Luftfeuchtigkeit zu H_3PO_3 und HCN ^[9]. Arbeiten müssen folglich unter Schutzgas und in trockenen Lösemitteln ausgeführt werden. Geeignete Lösemittel für $\text{P}(\text{CN})_3$ umfassen MeCN , Nitromethan (MeNO_2) und 2-Nitropropan ^[10] sowie Dioxan und Benzen ^[11]. In

Lösung liegt $\text{P}(\text{CN})_3$ als Dimer oder Tetramer vor ^[11]. Im Kristall ist der Abstand zwischen P und N deutlich kleiner als die Van-der-Waals-Radien ^[12], was auf eine Wechselwirkung zwischen P und N hindeutet. Dies steht im Einklang mit Untersuchungen von *Wilkie* und *Parry* ^[10], welche das Phosphoratom im $\text{P}(\text{CN})_3$ als LEWIS-saures Zentrum identifiziert haben.

Die Kristalle des $\text{P}(\text{CN})_3$ haben die Form flacher farbloser Nadeln ^{[2],[11]}. Die Elementarzelle der Kristalle ist tetragonal (Raumgruppe $\bar{4}2d$) mit den Parametern $a = b = 14.00 \text{ \AA}$ und $c = 10.81 \text{ \AA}$ ^[12].

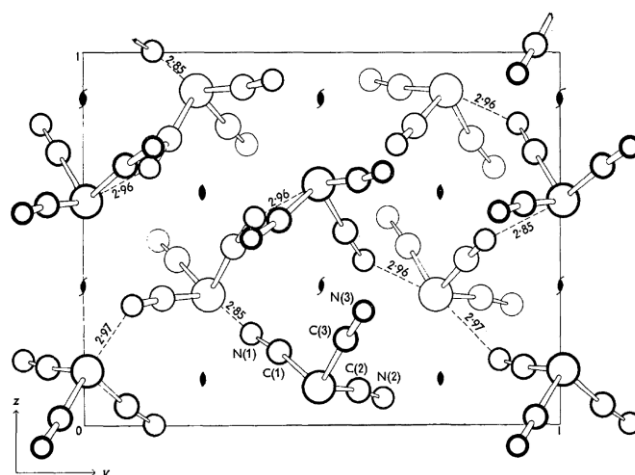
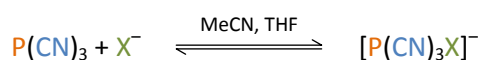


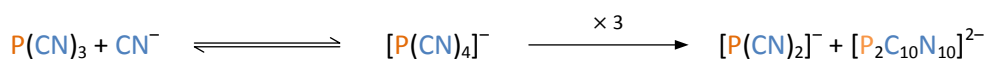
Abbildung 1: Kristallstruktur von $\text{P}(\text{CN})_3$ ^[12]

Aufgrund des LEWIS-sauren Charakters des P-Atoms gibt es eine Reihe von Addukten der Form $[\text{P}(\text{CN})_3\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ^{[13],[14]}.



Schema 4: Addition von Halogeniden an $\text{P}(\text{CN})_3$

Wilkie und *Parry* berichten auch vom Salz $\text{K}[\text{P}(\text{CN})_4]$, weiterführende Untersuchungen durch *Schmidpeter et al.* ^[15] haben jedoch gezeigt, dass das $[\text{P}(\text{CN})_4]^-$ -Ion zwar in Lösung durch Addition von CN^- an $\text{P}(\text{CN})_3$ gebildet wird, dann allerdings im Sinne einer intermolekularen Redoxreaktion rasch zerfällt.



Schema 5: *in-situ*-Generierung und Zerfall von $[\text{P}(\text{CN})_4]^-$

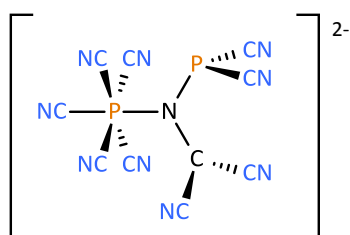
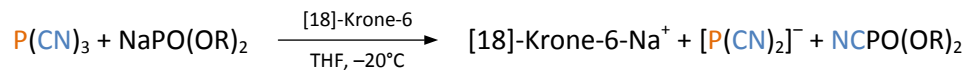


Abbildung 2: Schematische Struktur des Anions $[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]^{2-}$

Hierbei entstehen Dicyanphosphid, $[\text{P}(\text{CN})_2]^-$, sowie das „ungewöhnliche“ Anion $[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]^{2-}$, dessen Struktur in derselben Publikation veröffentlicht wurde.

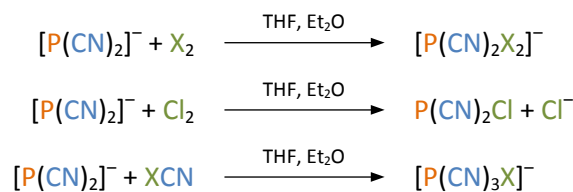
Dicyanphosphid ist ebenfalls gut beschrieben; erstmals berichteten *Schmidpeter* und *Zwaschka* 1977 über die Synthese und Eigenschaften des Ions ^[16]. Dieses ist in Form des Kronenether-Natrium-Salzes sowohl als Feststoff als auch in Lösung beständig. Die Darstellung erfolgt durch Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit Dialkylphosphiten, $\text{NaPO}(\text{OR})_2$, und [18]-Krone-6 in THF unter Kühlung auf -20°C .



Schema 6: Darstellung des Dicyanphosphid-Anions

Dicyanphosphid kann als Pseudohalogenid aufgefasst werden; entsprechend ließe sich $\text{P}(\text{CN})_3$ als Interpseudohalogenverbindung beschreiben. Dies steht im Einklang mit der elektrophilen Übertragung des Cyanrestes auf das Dialkylphosphit im Zuge der o.g. Synthese. Ebenso ließe sich die Addition eines Halogenids zum $[\text{P}(\text{CN})_3\text{X}]^-$ gemäß Schema 4 als Analogon zur Bildung von I_3^- aus I_2 und I^- auffassen.

Setzt man $[\text{P}(\text{CN})_2]^-$ mit X_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) um, erhält man im Zuge einer oxidativen Addition das $[\text{P}(\text{CN})_2\text{X}_2]^-$ -Anion. Ebenso addiert X-CN zum $[\text{P}(\text{CN})_3\text{X}]^-$ -Ion. Mit Cl_2 wird hingegen nur $\text{P}(\text{CN})_2\text{Cl}$ gebildet ^[17].



Schema 7: Reaktionen von $[\text{P}(\text{CN})_2]^-$ mit Halogenen und Halogencyanen

Dicyanphosphid ist gewinkelt; im kristallinen [18]-Krone-6- $\text{KP}(\text{CN})_2$ koordiniert der Stickstoff der CN-Gruppe an das K^+ -Ion, sodass zickzack-förmige $\text{P-C-N}\cdots\text{K}\cdots\text{N-C-P}$ -Ketten im Kristall vorliegen ^[18].

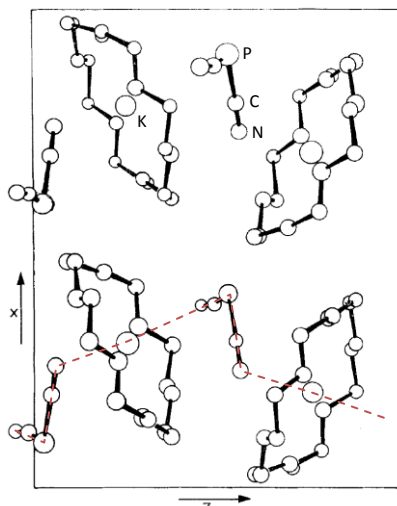
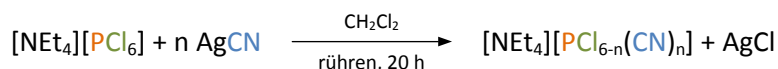


Abbildung 3: Kristallstruktur von [18]-Krone-6- $\text{KP}(\text{CN})_2$ ^[18] mit $\text{P-C-N}\cdots\text{K}\cdots\text{N-C-P}$ -Ketten

Neben dem erwähnten Anion $[\text{P}(\text{CN})_3\text{X}]^-$ wurde auch das Kation $[\text{P}(\text{CN})_4]^+$ gefunden, jedoch lediglich in Lösung zusammen mit anderen Tetra(pseudo)halogenphosphonium-Kationen ^[19].

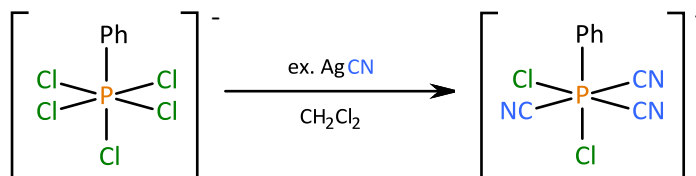
Auf andere „binäre“ CN-Verbindungen des 5-wertigen Phosphors gibt es nur wenige Hinweise. *Gall* und *Schüppen* ^[9] berichteten 1930 von der Synthese des Phosphorpentacyanids, $\text{P}(\text{CN})_5$, welches jedoch bei Raumtemperatur und -druck zu $\text{P}(\text{CN})_3$ und Dicyan zerfällt. Lediglich bei der Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ und Dicyan unter Überdruck wurde $\text{P}(\text{CN})_5$ gebildet. Auch neuere Untersuchungen ^[19] haben ergeben, dass $\text{P}(\text{CN})_5$ zwar in oxidierender Umgebung (z.B. flüssige Halogene als Lösemittel) gebildet wird, in Dichlormethan jedoch schnell zu $\text{P}(\text{CN})_3$ und vermutlich $(\text{CN})_2$ zerfällt.

Weitere CN-Verbindungen des P^{V} umfassen Derivate des oktaedrischen $[\text{PCl}_6]^-$ -Anions der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{PCl}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ ($n = 1 - 3$) ^[6]. Das Ion $[\text{PCl}_3(\text{CN})_3]^-$ weist eine große Stabilität auf; es ist unempfindlich gegenüber weiterer Substitution sowie Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit. Als Erklärungsmöglichkeit wird die formale Aufspaltung der $3d$ -Orbitale im Sinne der Ligandenfeldtheorie durch CN^- angeführt. Die energetisch abgesenkten t_{2g} $3d$ -Orbitale könnten so mit den freien Elektronenpaaren der Cl-Atome wechselwirken, was zu erhöhter Stabilität führt. Dargestellt werden die Anionen durch Umsetzung von $[\text{NEt}_4][\text{PCl}_6]$ mit AgCN in CH_2Cl_2 .



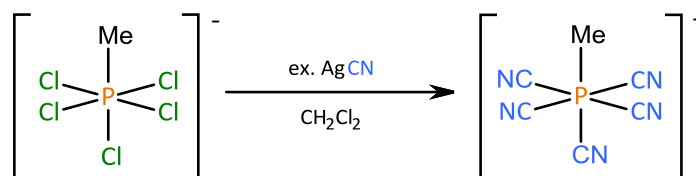
Schema 8: Darstellung von CN-Derivaten des $[\text{PCl}_6]^-$ -Anions ($n = 1 - 3$)

Ähnlich verhalten sich $[\text{PPhCl}_5]^-$ ^[20] und $[\text{P}(\text{CCl}_3)\text{Cl}_5]^-$ ^[21] gegenüber CN^- . Auch hier findet die Substitution nur bis zum stabilen $[\text{PPhCl}_2(\text{CN})_3]^-$ bzw. $[\text{P}(\text{CCl}_3)\text{Cl}_2(\text{CN})_3]^-$ statt.



Schema 9: Auch am $[\text{PPhCl}_5]^-$ werden nur drei Chloratome durch CN substituiert

Im Gegensatz dazu findet beim $[\text{PMeCl}_5]^-$ ^[20] bzw. $[\text{PEtCl}_5]^-$ ^[21] vollständige Substitution des Chlors durch CN statt.



Schema 10: Am $[\text{PMeCl}_5]^-$ werden alle Chloratome durch CN substituiert

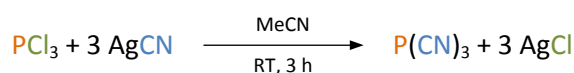
Ali und *Dillon* führen dieses Verhalten auf einen vermutlichen Reaktionsweg über eine fünffach-koordinierte Spezies bei der Substitution zurück. Elektronenziehende Gruppen stabilisieren das sechsfach-koordinierte Anion besser, weshalb die Dissoziation zur fünffach-koordinierten Spezies eingeschränkt ist. Interessanterweise führt die Substitution am $[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_5]^-$ jedoch zum $[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}(\text{CN})_4]^-$ ^[21], obwohl die Pentafluorphenylgruppe deutlich elektronegativer als die Phenylgruppe ist. Als Begründung werden mögliche sterische Effekte durch die größere C_6F_5 -Gruppe angegeben.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Phosphortricyanid $\text{P}(\text{CN})_3$

2.1.1 Darstellung von Phosphortricyanid

Die Darstellung des $\text{P}(\text{CN})_3$ erwies sich als unproblematisch und konnte nach gängiger Literaturvorschrift durchgeführt werden ^[4].



Schema 11: Darstellung von Phosphortricyanid

Phosphortrichlorid wurde in Acetonitril gelöst und mit Silbercyanid versetzt. Hierbei fiel sofort ein milchiger weißer Niederschlag aus, welcher auf die Bildung von Silberchlorid zurückgeführt werden kann. Um die Bildung elementaren Silbers zu vermeiden, wurde unter Ausschluss von Licht gearbeitet.

Nach Abfiltrieren und Waschen des Niederschlags wurde das Filtrat im Vakuum getrocknet. Es zeigte sich, dass hierfür ein zusätzlicher Sicherheitskolben mit Kühlung sinnvoll ist (siehe Abbildung 4), da das $\text{P}(\text{CN})_3$ im Hochvakuum bereits bei Raumtemperatur zu sublimieren beginnt und insbesondere aus der Lösung vom Acetonitril mitgetragen wird.

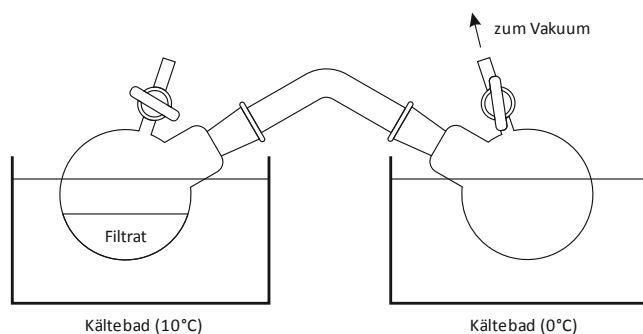


Abbildung 4: Apparatur zum Trocknen der Lösung von $\text{P}(\text{CN})_3$ in MeCN

Zur Aufreinigung wurde das getrocknete Rohprodukt zunächst bei Raumtemperatur, später unter leichtem Erwärmen bis auf ca. 60°C im Hochvakuum sublimiert. Es bildeten sich farblose Kristalle in langen weißen Nadeln. Der Rückstand, welcher sich auch bei höheren Temperaturen nicht mehr sublimieren ließ, bestand sehr wahrscheinlich aus überschüssigem AgCN , welches beim Waschen des Niederschlags wieder in Lösung gegangen ist.

2.1.2 Charakterisierung des Phosphortricyanids

Das IR-ATR-Spektrum des $\text{P}(\text{CN})_3$ zeigt eine deutliche CN-Bande bei 2205 cm^{-1} . Dies stimmt sehr gut mit Vergleichswerten aus der Literatur überein ^{[4],[11],[22]}.

NMR-Spektren wurden in deuteriertem Dichlormethan aufgenommen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal der CN-Gruppen des $\text{P}(\text{CN})_3$ durch Kopplung mit dem Phosphoratom zum Dublett aufgespalten ($\delta = 106.5\text{ ppm}$, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 52.9\text{ Hz}$). Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind neben dem Singulett für das zentrale Phosphoratom ($\delta = -125.1\text{ ppm}$) sehr schön die ^{13}C -Satelliten zu erkennen.

Die Verschiebung des Phosphoratoms zum Hochfeld fällt hierbei geringer aus als in Acetonitril ($\delta = -137.8\text{ ppm}$) ^[23]. Dies ist durchaus plausibel, da im Acetonitril eine schwache koordinative Wechselwirkung zwischen der CN-Gruppe des Lösemittels und dem Phosphoratom des $\text{P}(\text{CN})_3$ diskutiert werden kann. Zudem haben Molmassenuntersuchungen ergeben, dass $\text{P}(\text{CN})_3$ in MeCN-Lösung als Dimer vorliegt ^[11]. Vergleichbar ist die Situation im Festkörper, wo ebenfalls eine Wechselwirkung zwischen den CN-Gruppen und dem Phosphorzentrum des $\text{P}(\text{CN})_3$ besteht ^[12]. Entsprechend beträgt die isotrope chemische Verschiebung des Phosphoratoms im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum -140.0 ppm , womit der Effekt ähnlich dem der MeCN-Lösung ist ^[24].

Die Verschiebung des Phosphoratoms in 1-Iodpropan beträgt -129.7 ppm ^[23] und liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie der ermittelte Wert für Dichlormethan. Es zeigt sich also, dass $\text{P}(\text{CN})_3$ von diesen Lösemitteln erwartungsgemäß weniger stark koordiniert wird.

2.1.3 Quantenchemische Berechnungen

Diese Befunde stehen im Einklang mit den Ergebnissen von *Wilkie und Parry* ^[10], welche zeigten, dass das Phosphorzentrum des $\text{P}(\text{CN})_3$ eine LEWIS-Säure darstellt. Formal würde man zunächst aufgrund des freien Elektronenpaares am Phosphor einen LEWIS-basischen Charakter erwarten, jedoch ergeben quantenchemische Berechnungen auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau, dass die Gesamtelektronendichte am Phosphor stark herabgesetzt ist und eine positive Partialladung von etwa +0.9 Elementarladungen vorherrscht (NPA). Dies ließe sich im VB-Bild formal folgendermaßen darstellen:

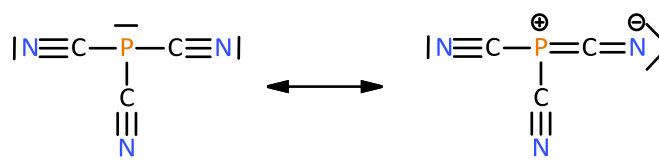


Abbildung 5: Zwei der möglichen Resonanzstrukturen des $\text{P}(\text{CN})_3$ im VB-Bild

Hierbei handelt es sich natürlich nur um zwei mögliche Grenzstrukturen. Die Berechnungen zeigen, dass das freie Elektronenpaar am Phosphor einen relativ großen s-Charakter besitzt, weshalb es energetisch tief liegt und die Wechselwirkung mit den energetisch vergleichsweise hoch liegenden

π^* -Orbitalen der CN-Gruppen nicht sehr groß ist. Die rechte Grenzstruktur in Abbildung 5 besitzt folglich eher ein geringes Gewicht. Der s -Charakter des freien Elektronenpaares erklärt somit auch die trigonal-pyramidale Struktur des $\text{P}(\text{CN})_3$.

Die MO-Berechnungen zeigen, dass das HOMO formal das freie Elektronenpaar am Phosphor darstellt, dieses jedoch auch über die CN-Gruppen delokalisiert ist.

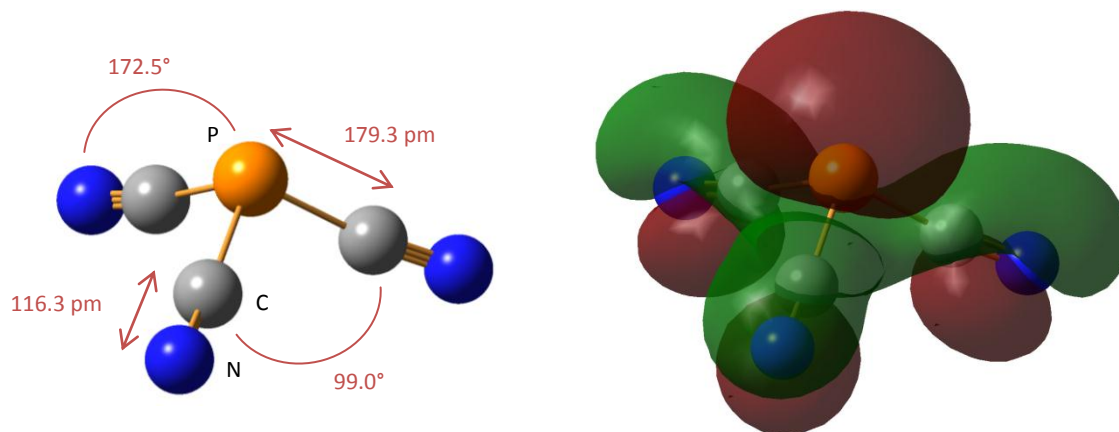


Abbildung 6: Optimierte Struktur (links) und HOMO (rechts) von $\text{P}(\text{CN})_3$

Die Energie des HOMOs beträgt -9.26 eV. Zum Vergleich: Die HOMO-Energie der schwachen LEWIS-Base PH_3 beträgt -7.48 eV. Somit wird auch deutlich, dass das HOMO des $\text{P}(\text{CN})_3$ energetisch zu tief liegt, um mit typischen LEWIS-Säuren eine wirksame Wechselwirkung einzugehen.

Im LUMO hingegen befindet sich ein großer Orbitallappen am Phosphor, welcher einem $\sigma^*(\text{P-C})$ -Orbital zugeordnet werden kann. Mit einer Energie von -2.61 eV liegt das LUMO vergleichsweise tief und lässt wirksame Wechselwirkungen mit Nucleophilen zu, insbesondere wenn man die Partialladung des Phosphoratoms ($+0.9$) mit berücksichtigt. Die Geometrie des LUMOs erklärt somit auch die verzerrt-bisphenoidale Struktur von Addukten der Form $\text{P}(\text{CN})_3\text{X}$, z.B. $\text{P}(\text{CN})_3\text{Cl}$, in welchem die axiale CN-Gruppe und das Chloratom einen deutlich größeren Bindungslänge aufweisen, als die beiden äquatorialen CN-Gruppen ^[14].

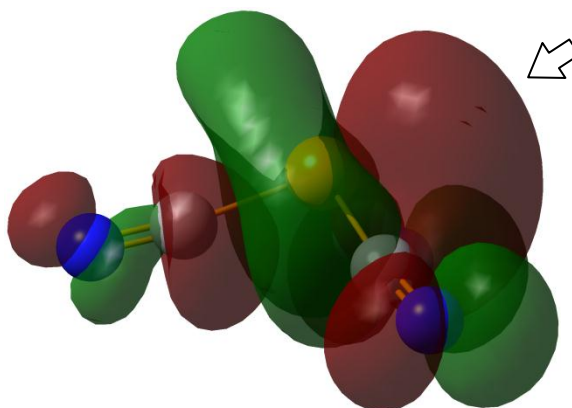


Abbildung 7: LUMO von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit großem Orbitallappen am Phosphor

Durch die Wechselwirkung des Nucleophils mit dem LUMO wird folglich die P-C-Bindung geschwächt, was in dem verlängerten Bindungsabstand resultiert.

Abschließend sollen die berechneten Strukturparameter des $\text{P}(\text{CN})_3$ mit denen durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelten Werten ^[12] verglichen werden. Es zeigt sich, dass die Bindungslängen und der PCN-Winkel in guter Übereinstimmung stehen; lediglich der Bindungswinkel am Phosphor weicht stärker ab. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass in den Rechnungen keinerlei intermolekulare Wechselwirkungen berücksichtigt wurden. Anhand der obigen Erläuterungen ist einleuchtend, dass die Bindungswinkel am Phosphor kleiner werden, wenn eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen CN und Phosphor stattfindet.

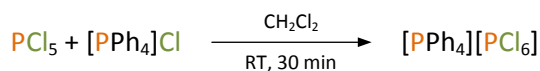
	Kristallstruktur ^[12]	berechnet
P–C	1.788 Å	1.793 Å
C–N	1.149 Å	1.163 Å
C–P–C	93.5°	99.0°
P–C–N	171.6°	172.5°

Tabelle 1: Bindungslängen und Winkel im $\text{P}(\text{CN})_3$

2.2 Tetraphenylphosphonium-hexachloridophosphat $[\text{PPh}_4][\text{PCl}_6]$

2.2.1 Darstellung von $[\text{PPh}_4][\text{PCl}_6]$

Für die Synthese des $[\text{PPh}_4][\text{PCl}_6]$ wurde eine Literaturvorschrift für die Herstellung von $[\text{NEt}_4][\text{PCl}_6]$ ^[6] angepasst.



Schema 12: Darstellung von $[\text{PPh}_4][\text{PCl}_6]$

Die Ausgangsstoffe wurden vollständig gelöst und zusammengegeben. Hierbei zeigte sich, dass ausreichend Dichlormethan zum Lösen des PCl_5 verwendet werden sollte, da ansonsten die Gefahr besteht, dass das Phosphorpentachlorid wieder ausfällt, insbesondere wenn beim Umfüllen unter Argon-Gegenstrom Teile des leicht flüchtigen Lösemittels verdampfen. Dies erweist sich insofern als problematisch, dass das schwerer lösliche Produkt die Edukte umhüllt und ein vollständiger Umsatz somit erschwert wird.

Die bei der Reaktion erhaltene Suspension wurde im Vakuum weiter eingengt und abfiltriert. Der Rückstand wurde mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Nach weiterem Einengen des Filtrats und Aufbewahrung im Kühlschrank fiel noch mehr weißer Feststoff aus, jedoch lediglich in geringen Mengen, sodass eine Isolierung nicht versucht wurde.

2.2.2 Charakterisierung des $[\text{PPh}_4][\text{PCl}_6]$

An Luft ist $[\text{PPh}_4][\text{PCl}_6]$ zumindest kurzzeitig beständig, in Wasser ist eine langsame Gasentwicklung zu beobachten, die vermutlich auf Hydrolyse des $[\text{PCl}_6]^-$ -Anions und entsprechende HCl -Entwicklung zurückzuführen ist.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet man zwei Singulets. Das erste Signal besitzt eine Verschiebung von 23.3 ppm und kann dementsprechend dem Tetraphenylphosphoniumkation zugeordnet werden ^[25]. Außerdem erkennt man die ^{13}C -Satelliten mit einer Kopplungskonstante von 90.8 Hz. Das zweite, durch Kopplung mit ^{35}Cl bzw. ^{37}Cl verbreiterte Signal weist eine Verschiebung von -297.0 ppm auf; dies stimmt gut mit Literaturangaben für das $[\text{PCl}_6]^-$ -Anion überein ^{[6],[26]}.

In DMSO wird das Hexachloridophosphat zersetzt; im ^{31}P -NMR-Spektrum verschwindet das $[\text{PCl}_6]^-$ -Signal vollkommen, anstelle dessen tauchen mehrere Signale bei etwa 0 ppm auf. Das $[\text{PPh}_4]^+$ -Kation ist hingegen beständig.

Im Raman-Spektrum sieht man deutliche Banden bei 357, 281 und 260 cm^{-1} , welche für Hexachloridophosphate charakteristisch sind ^[26]. Im IR-Spektrum würde man Banden bei etwa 440

und 285 cm^{-1} erwarten, jedoch liegen diese Wellenzahlen außerhalb des Scanbereichs des verwendeten IR-Geräts.

2.3 Tetraphenylphosphonium-cyanid [PPh₄]CN

2.3.1 Allgemeines

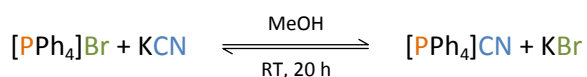
Ziel der Synthese des Tetraphenylphosphonium-cyanids war es, dieses als CN⁻-Übertragungsreagenz einzusetzen. Der Vorteil läge hierbei darin, dass es sich beim [PPh₄]⁺-Kation um ein schwach-kordinierendes Kation handelt, weshalb das Cyanid-Anion dementsprechend „nackt“ vorläge und dessen Reaktivität bzw. Nucleophilie gesteigert wäre.

Sollten bei einer Reaktion potentiell instabile Anionen entstehen, könnte das Tetraphenylphosphoniumkation zudem für eine Stabilisierung sorgen. So wäre es beispielsweise interessant, ob sich bei einer Umsetzung von [PPh₄]CN mit P(CN)₃ ebenfalls das [P₂C₁₀N₁₀]²⁻-Anion bildet, wie es bei der Umsetzung von P(CN)₃ mit [Ph₃P=CH-PPh₃]CN der Fall ist ^[15].

2.3.2 Versuchte Darstellung des [PPh₄]CN

Es wurden verschiedene Synthesemethoden ausprobiert, um Tetraphenylphosphonium-cyanid zu erhalten, jedoch konnte auf keinem Wege ein Reinstoff gewonnen werden.

Man findet generell nur wenige Informationen zum [PPh₄]CN, allerdings erschien der Syntheseweg gemäß einer Literaturvorschrift ^[27] vielversprechend.

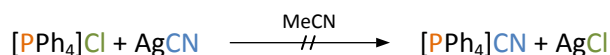


Schema 13: Erste versuchte Synthese für [PPh₄]CN

Der Quelle entsprechend wurde hierbei nicht unter Schutzgas gearbeitet. Kaliumcyanid wurde in Methanol suspendiert und mit einer Lösung von [PPh₄]Br im selben Lösemittel versetzt. Nach längerem Rühren wurde getrocknet und mit MeCN extrahiert. Einengen des Extrakts und Aufbewahrung im Tiefkühler lieferte farblose Kristalle, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurden.

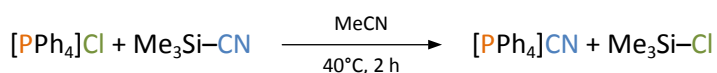
Im IR-Spektrum findet man eine CN-Bande bei 2068 cm⁻¹; dies stimmt sehr gut mit dem in der Vorschrift gegebenen Referenzwert von 2069 cm⁻¹ überein. In der Elementaranalyse zeigt sich jedoch, dass die gefundene Zusammensetzung deutlich von der berechneten abweicht. Es ist wahrscheinlich, dass das [PPh₄]Br nicht vollständig umgesetzt und eine Mischung von Edukt und Produkt erhalten wurde. Außerdem deutet eine breite (wenn auch schwache) Bande bei 3400 cm⁻¹ im IR darauf hin, dass trotz Trocknung im Vakuum immer noch Wasser enthalten ist.

Als nächstes wurde in Anlehnung an die Synthese des P(CN)₃ eine Umsetzung von [PPh₄]Cl mit AgCN in Acetonitril versucht.

**Schema 14:** Zweite versuchte Synthese für $[\text{PPh}_4]\text{CN}$

Auf diese Weise bildete sich jedoch immer $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$, selbst wenn die Edukte genau im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 eingesetzt wurden. (siehe Abschnitt 2.4)

Auch die Umsetzung von $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ mit Me_3SiCN lieferte nur einen Teilerfolg. Hierfür wurde das Phosphoniumsalz in Acetonitril gelöst, mit Me_3SiCN versetzt, mehrere Stunden gerührt und abschließend im Vakuum getrocknet.

**Schema 15:** Dritte versuchte Synthese für $[\text{PPh}_4]\text{CN}$

Formal wäre zu erwarten, dass die Bildung einer Si-Cl-Bindung eine große Triebkraft darstellt und die Reaktion somit quantitativ abläuft. In der Elementaranalyse zeigt sich jedoch wiederum eine deutliche Abweichung von der berechneten Zusammensetzung; die gefundene Zusammensetzung liegt zwischen den berechneten Zusammensetzungen für Edukt und Produkt. Es muss also davon ausgegangen werden, dass auch diese Reaktion keinen vollständigen Umsatz erzielte.

Im IR-Spektrum ist die CN-Bande im Vergleich zum ersten Ansatz zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben; sie befindet sich bei 2042 cm^{-1} . Zudem weist eine breite Bande im Bereich von 3400 cm^{-1} ebenfalls auf enthaltenes Wasser hin. Dies war zunächst nicht nachzuvollziehen, da alle Arbeiten unter Schutzgas durchgeführt wurden. Es stellte sich jedoch heraus, dass das $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ aus dem Vorratsgefäß bereits Wasser enthält. Dies könnte nicht zuletzt erklären, warum die Reaktion keinen vollständigen Umsatz lieferte: Bei der Reaktion mit Wasser hydrolysieren die Trimethylsilylverbindungen zu thermodynamisch stabilen Siloxanen; die Chlorid- und Cyanidionen liegen also wieder nebeneinander in Lösung vor. Beim Trocknen kristallisieren also sowohl $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ als auch $[\text{PPh}_4]\text{CN}$ aus.

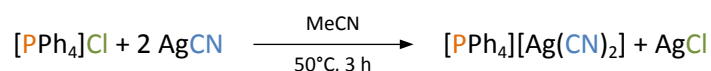
Ein erneuter Syntheseversuch mit wasserfreiem $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ konnte aus Zeitgründen leider nicht unternommen werden. Dennoch ist nicht einzusehen, warum diese Synthese nicht funktionieren sollte, sofern vollständig unter Ausschluss von Feuchtigkeit gearbeitet wird.

Generell hätte man versuchen können, die Produktgemische durch fraktionierte Kristallisation zu trennen. Aufgrund der geringen Mengen, die jeweils eingesetzt wurden, erwies sich dies jedoch nicht als praktikabel.

2.4 Tetraphenylphosphonium-dicyanidoargentat(I) $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$

2.4.1 Darstellung von $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$

Bei der Umsetzung von $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ mit AgCN entstand nicht das erwartete Produkt, $[\text{PPh}_4]\text{CN}$, sondern das komplexe Salz Tetraphenylphosphonium-dicyanidoargentat(I). Zunächst lag die Vermutung nahe, dass dies durch den eingesetzten Überschuss an Silbercyanid bedingt war, jedoch wurde auch bei einer Umsetzung von $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ mit AgCN im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 das Tetraphenylphosphonium-dicyanidoargentat(I) gefunden.



Schema 16: Darstellung von $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$

Für die Synthese wurden $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ und AgCN in Acetonitril suspendiert und unter Lichtausschluss bei leichtem Erwärmen gerührt. Der weiße Niederschlag wurde anschließend abfiltriert, das Filtrat im Vakuum getrocknet und der hieraus erhaltene weiße Feststoff aus Dichlormethan umkristallisiert. Das Produkt fiel in Form großer farbloser Kristalle an.

Die Ausbeute der Reaktion könnte sicherlich erhöht werden, wenn man $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ und AgCN im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 umsetzt. Da jedoch ein anderes Produkt erwartet wurde, lag AgCN in Bezug auf diese Reaktion letztendlich im Unterschuss vor.

Es ist interessant, dass die Bildung des Dicyanidoargentats in MeCN-Lösung offenbar gegenüber der Fällung von schwerlöslichem AgCl stark begünstigt ist. Setzt man beide Edukte im Verhältnis 1:1 ein, kann in Bezug auf das Phosphoniumsalz maximal die Hälfte zum $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ umgesetzt werden, es liegen folglich noch „freie“ Chloridionen im Überschuss vor. Dennoch muss die Konzentration an freiem Ag^+ so niedrig sein, dass keine Fällung von AgCl stattfindet. Vermutlich wird das Komplexanion zusätzlich durch das schwach koordinierende $[\text{PPh}_4]^+$ -Kation stabilisiert, sodass praktisch keine Dissoziation erfolgt.

2.4.2 Charakterisierung von $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$

Im IR-Spektrum ist die CN-Bande im Vergleich zum $[\text{PPh}_4]\text{CN}$ zu deutlich höheren Wellenzahlen verschoben ($\tilde{\nu}_{\text{CN}} = 2126 \text{ cm}^{-1}$). Der Vergleich mit $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ($\tilde{\nu}_{\text{CN}} = 2139 \text{ cm}^{-1}$)^{[28],[29]} und AgCN ($\tilde{\nu}_{\text{CN}} = 2162 \text{ cm}^{-1}$) zeigt, dass die Schwingung im Bereich von Ag-gebundenen CN-Gruppen liegt.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet sich ein neben den Signalen für die Phenylgruppen des Kations ein Signal mit einer Verschiebung von 142.2 ppm, welches dem $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anion zugeordnet werden kann.

2.4.3 Röntgenkristallstrukturanalytik für $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$

Während Elementaranalyse sowie IR- und NMR-Spektren lediglich einen Hinweis darauf lieferten, dass tatsächlich Tetraphenylphosphonium-dicyanoargentat(I) bei der Reaktion entstanden war, konnte der endgültige Nachweis per Röntgenkristallstrukturanalyse erbracht werden. Auch wenn die erhaltenen Kristalle eine Fehlordnung aufweisen, durch die eine exakte Strukturlösung nicht möglich ist, konnte immerhin das Vorhandensein des $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Ions verifiziert werden. Leider war es aus Zeitgründen nicht mehr möglich, bessere Kristalle zu erhalten, sodass an dieser Stelle der zugegebenermaßen nicht optimale Datensatz ausreichen muss.

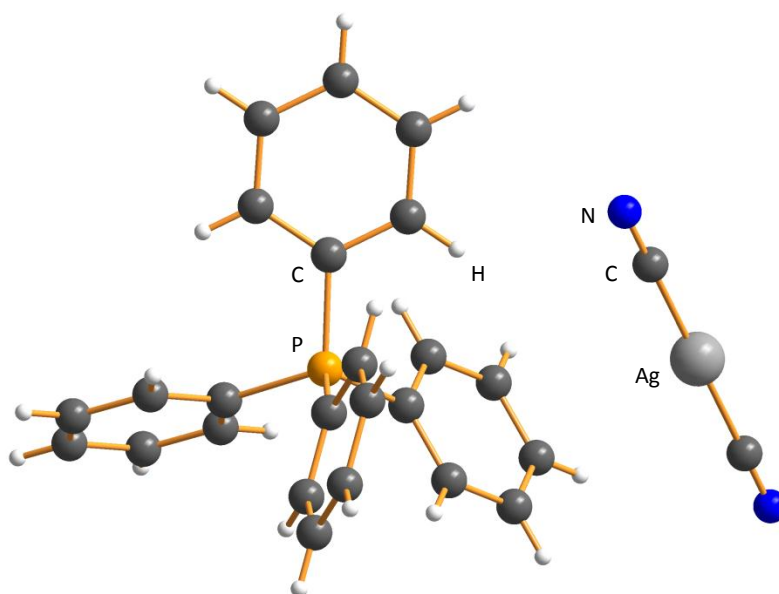


Abbildung 8: Molekülstruktur von $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ in *ball-and-stick*-Darstellung

Das $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ kristallisiert vermutlich in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle sowie den Zellkonstanten $a = 10.29 \text{ \AA}$, $b = 15.10 \text{ \AA}$, $c = 7.43 \text{ \AA}$ und $\beta = 111.14^\circ$. Damit ergibt sich ein Zellvolumen von $1077 \text{ \AA}^3$.

Beim Umkristallisieren aus Dichlormethan scheint ein partieller Austausch zwischen Cl und CN am $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ stattgefunden zu haben. In der Lösung der Kristallstruktur können entsprechend Cl-Atome gefunden werden, welche die CN-Gruppen überlagern. Da in der asymmetrischen Einheit lediglich eine Ag-X-Einheit enthalten ist, kann jedoch nicht nachvollzogen werden, ob ein Mischkristall aus $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{AgCl}_2]^-$, oder partiell eine fehlgeordnete ternäre Spezies $[\text{Ag}(\text{CN})\text{Cl}]^-$ vorliegt.

Ebenso sind die Phenylgruppen des Kations fehlgeordnet; für die Abbildung der Molekülstruktur wurde eine mögliche Ausrichtung der Ringe gewählt. Dies erklärt, warum die Phenylgruppen leicht „verdrillt“ erscheinen.

Auffällig ist in jedem Fall der hohe Chlor-Anteil, welcher aus der Strukturverfeinerung hervorgeht, mit einem Verhältnis von Cl zu CN von etwa 49 : 51. Dies steht deutlich im Widerspruch zum gefundenen

Stickstoffanteil von rund 4.3 % in der Elementaranalyse, was die Vermutung bestätigt, dass das zum Umkristallisieren verwendete CH_2Cl_2 *nachträglich* Chlor gegen CN am Anion ausgetauscht hat, und ursprünglich tatsächlich $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ vorlag. Andernfalls hätte der Stickstoffanteil rechnerisch nur bei 2.8 % liegen dürfen.

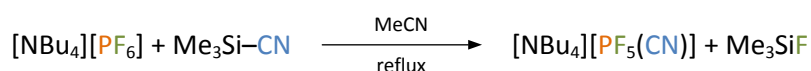
2.5 Reaktion von Hexafluoridophosphat mit Me₃SiCN

2.5.1 Allgemeines

Die Reaktion von Me₃SiCN mit Hexafluoridophosphat war vor allem im Hinblick auf einen möglichen Zugangsweg zum Hexacyanidophosphat (oder zumindest ein mehr als dreifach CN-substituiertes Derivat des PF₆[−]) von Interesse, da die Si-F-Bindung eine sehr hohe Bindungsenergie besitzt und somit theoretisch eine große Triebkraft für den F-CN-Austausch gegeben ist. Zudem siedet Me₃SiF bereits bei 16 bis 17°C^{[30],[31]}, weshalb die Möglichkeit bestünde, dieses bei Erwärmen als Gas aus dem System auszutreiben.

2.5.2 Reaktion von [NBu₄][PF₆] mit Me₃SiCN

Als Lösemittel wurde Acetonitril gewählt – einerseits, weil alle Reaktionspartner hierin sehr gut löslich sind, und andererseits, um dem System beim Kochen unter Rückfluss ein gewisses Maß an thermischer Energie zuzuführen (Sdp. 82°C). Außerdem hat sich MeCN bei Austauschreaktionen am dreiwertigen Phosphor (PX₃) als hervorragendes Lösemittel erwiesen.



Schema 17: Reaktion von Hexafluoridophosphat mit Me₃SiCN

Me₃SiCN wurde im Überschuss eingesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über längere Zeit unter Rückfluss erhitzt und der Reaktionsfortschritt NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 30 h Reaktionszeit hatte sich nur wenig [PF₅(CN)][−] gebildet. Die Reaktion läuft offenbar nur sehr langsam ab, weshalb durch Zugabe von LiF versucht wurde, die Reaktion zu katalysieren: Die Überlegung bestand darin, dass einerseits die Wechselwirkung eines Li⁺-Kations mit dem [PF₆][−]-Anion die Abstraktion eines Fluoridions erleichtern könnte; und andererseits die Reaktion des Me₃SiCN mit dem LiF *in situ* freies CN[−] erzeugen und somit die Reaktion begünstigen könnte. Die Zugabe des Lithiumfluorids erzielte jedoch keine messbare Wirkung.

2.5.3 Charakterisierung der Reaktionslösung

Bereits nach wenigen Stunden findet sich im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben dem Signal des Edukts ein weiteres, sehr kleines Signal, welches der einfach CN-substituierten Spezies zugeordnet werden kann. Erst nach 40 h Reaktionszeit reicht die Konzentration des gebildeten [PF₅(CN)][−] jedoch aus, um die Kopplungsaufspaltung vollständig aufzulösen. Das NMR-Spektrum mit Zuordnung der auftretenden Signale ist in Abbildung 9 dargestellt.

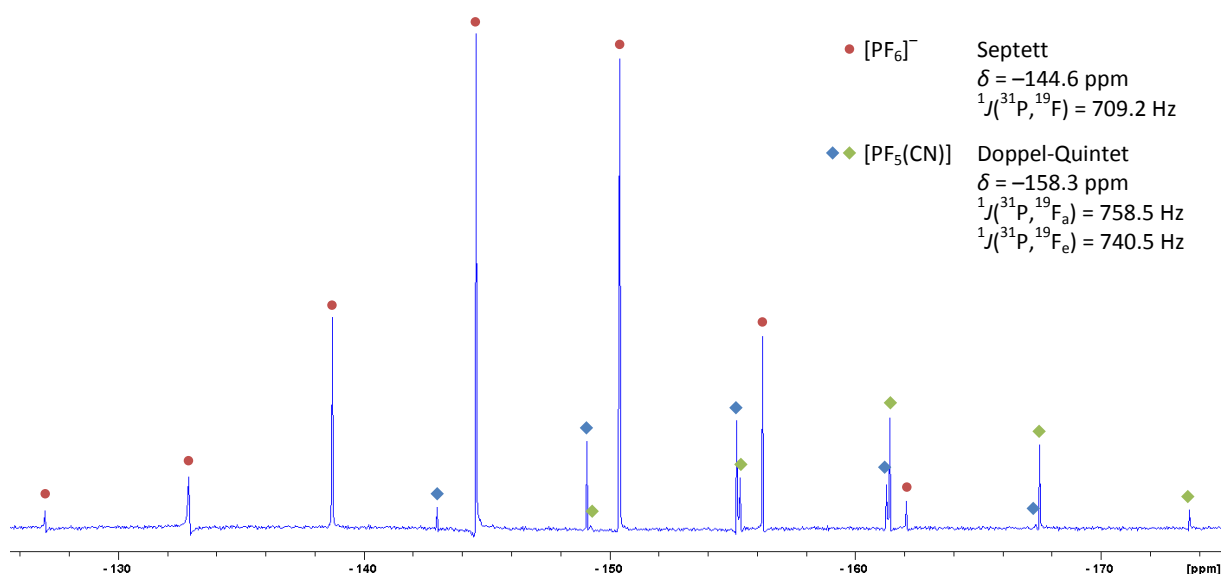


Abbildung 9: ^{31}P -NMR der Reaktion von $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ mit Me_3SiCN nach 40 h

Das Septett mit einer Verschiebung von -144.6 ppm stammt vom Edukt; man sieht deutlich, dass die Reaktion weit vom vollständigen Umsatz entfernt ist. Auf das $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$ -Ion ist hingegen das Doppel-Quintett mit einer Verschiebung von -158.3 ppm zurückzuführen. Das Aufspaltungsmuster rührt von den beiden chemisch nicht äquivalenten Positionen der Fluor-Atome her: Vier äquivalente Fluor-Atome befinden sich in äquatorialer (e) und eines auf axialer (a) Position. Da es sich bei ^{19}F um einen Kern mit Spin $\frac{1}{2}$ handelt, folgt die Aufspaltung zum Doppelquintett.

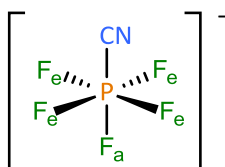


Abbildung 10: Schematische Struktur von $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$

In früheren NMR-Studien des $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$ wurde bei 34.1°C lediglich eine Aufspaltung zum Sextett beobachtet^[32]. Dies wurde damit begründet, dass die Fluor-Atome einem dynamischen Austausch unterliegen und somit für die NMR-Spektroskopie äquivalent erscheinen. Leider wurden keine Daten für Raumtemperatur gegeben, anhand derer ein Vergleich mit den vorliegenden Ergebnissen hinsichtlich der Aufspaltung der Signale möglich wäre. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen allerdings, dass zumindest bei Raumtemperatur eine Unterscheidung zwischen axialer und äquatorialer Position möglich ist.

Die angegebenen chemischen Verschiebungen sowohl für $[\text{PF}_6]^-$ als auch $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$ (-145.1 ppm bzw. -157.7 ppm) stimmen dennoch gut mit den gefundenen Werten überein.

2.5.4 Quantenchemische Berechnungen

Für thermodynamische Studien wurden alle Ionen der Reihe $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ ($n = 1 - 6$) sowie die Moleküle Me_3SiCN und Me_3SiF optimiert (B3LYP/6-31+G(d)) und die absoluten Enthalpien und freien Enthalpien bei 298 K anhand der Frequenzanalyse berechnet. Es zeigt sich, dass die freie Enthalpie der hypothetischen Gesamtreaktion $[\text{PF}_6]^- + 6 \text{Me}_3\text{SiCN} \rightarrow [\text{P}(\text{CN})_6]^- + 6 \text{Me}_3\text{SiF}$ aufgrund der hohen Si-F-Bindungsenergie erwartungsgemäß deutlich negativ ist (−121 kJ/mol).

Dennoch würde ein Austausch sequenziell stattfinden, weshalb vielmehr die freien Enthalpien der einzelnen Teilreaktionen maßgebend sind. Hierbei wird deutlich, dass die ersten fünf Substitutionen exergon ablaufen, die letzte jedoch endergon abläuft.

Reaktionsschritt	ΔH [kJ/mol]	ΔG [kJ/mol]
$[\text{PF}_6]^- + \text{Me}_3\text{SiCN} \rightarrow [\text{PF}_5(\text{CN})]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$	−42.6	−51.2
$[\text{PF}_5(\text{CN})]^- + \text{Me}_3\text{SiCN} \rightarrow \text{cis-}[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$	−27.1	−27.9
$[\text{PF}_5(\text{CN})]^- + \text{Me}_3\text{SiCN} \rightarrow \text{trans-}[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$	−37.9	−38.7
$\text{trans-}[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^- + \text{Me}_3\text{SiCN} \rightarrow \text{fac-}[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$	−10.1	−10.9
$\text{trans-}[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^- + \text{Me}_3\text{SiCN} \rightarrow \text{mer-}[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$	−15.2	−16.1
$\text{cis-}[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^- + \text{Me}_3\text{SiCN} \rightarrow \text{fac-}[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$	−20.9	−21.6
$\text{cis-}[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^- + \text{Me}_3\text{SiCN} \rightarrow \text{mer-}[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$	−26.0	−26.8
$\text{mer-}[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^- + \text{Me}_3\text{SiCN} \rightarrow \text{trans-}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$	−7.5	−3.5
$\text{fac-}[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^- + \text{Me}_3\text{SiCN} \rightarrow \text{trans-}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$	−12.6	−8.7
$\text{mer-}[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^- + \text{Me}_3\text{SiCN} \rightarrow \text{cis-}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$	−15.7	−16.3
$\text{fac-}[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^- + \text{Me}_3\text{SiCN} \rightarrow \text{cis-}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$	−20.8	−21.5
$\text{cis-}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^- + \text{Me}_3\text{SiCN} \rightarrow [\text{PF}(\text{CN})_5]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$	−6.6	−4.1
$\text{trans-}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^- + \text{Me}_3\text{SiCN} \rightarrow [\text{PF}(\text{CN})_5]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$	−14.8	−16.9
$[\text{PF}(\text{CN})_5]^- + \text{Me}_3\text{SiCN} \rightarrow [\text{P}(\text{CN})_6]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$	2.3	5.8

Tabelle 2: ΔH und ΔG (berechnet) für den sequenziellen Austausch von F gegen CN am $[\text{PF}_6]^-$

Beim ersten Austausch wird am meisten Energie freigesetzt. Dennoch lief die Reaktion nur sehr langsam ab, weshalb davon ausgegangen werden muss, dass eine hohe Aktivierungsenergie und somit kinetische Kontrolle maßgebend sind. Hierbei ist zu bedenken, dass das $[\text{PF}_6]^-$ -Ion sterisch gut abgeschirmt ist; bei einem vermuteten Reaktionsweg über eine fünffach-koordinierte Spezies^[21] müsste so zunächst ein Fluorid-Ion abstrahiert und daraufhin durch eine Cyanidgruppe ersetzt werden.

Generell zeigt sich der Trend, dass die Beträge der freien Reaktionsenthalpien mit zunehmender Substitution durch CN abnehmen. Insofern ließe sich das Hexacyanidophosphat auf diesem Wege, sofern sich ein geeigneter Katalysator finden lässt, vermutlich nur im Gleichgewicht mit anderen,

weniger substituierten Spezies darstellen. Der Erfolg wäre auch maßgeblich davon abhängig, inwieweit das Gleichgewicht durch Austreiben des Me_3SiF bzw. Überschuss an Me_3SiCN etc. in Richtung des Endproduktes verschoben werden kann.

2.6 Reaktion von PCl_5 mit NaCN in Pyridin

2.6.1 Allgemeines

Die Reaktion wurde grob an die Herstellung von Hexaazidophosphat aus PCl_5 und $\text{Li}[\text{N}_3]$ in Pyridin^[33] angelehnt. Da die Substitution am $[\text{PCl}_6]^-$ -Anion mit Cyanidsalzen bekanntermaßen lediglich zum $[\text{PCl}_3(\text{CN})_3]^-$ führt^[6], sollte untersucht werden, ob der reaktivere $\text{PCl}_5\cdot\text{py}$ -Komplex höhere Substitutionen zulässt.

2.6.2 Reaktionsdurchführung

PCl_5 wurde in Pyridin gelöst und mit rund einem Äquivalent $[\text{PPh}_4]\text{Br}$ sowie NaCN im Überschuss versetzt. Das Tetraphenylphosphoniumkation sollte für die Löslichkeit der entstehenden Phosphate sorgen, während hingegen NaCl und NaBr ausfallen. Dieses Ziel wurde zumindest erreicht; eine Untersuchung des festen Rückstandes nach Beendigung der Reaktion zeigte, dass keine Phosphor-Spezies enthalten waren; alle Phosphorverbindungen verblieben also in Lösung. Der feste Rückstand wurde dementsprechend abfiltriert und die rotbraune Lösung untersucht.

2.6.3 Charakterisierung der Reaktionslösung

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung treten zahlreiche Signale auf. Zwar deutet das Fehlen eines Signals bei etwa -231 ppm ($\text{PCl}_5\cdot\text{py}$)^[33] darauf hin, dass das Edukt vollständig verbraucht wurde; allerdings können die restlichen Signale nicht ohne weiteres zugeordnet werden. Bei Substitution der Cl -Atome durch CN wäre zu erwarten, dass sich Signale bei höherem Feld (also $\delta < -231\text{ ppm}$) finden, dies ist aber nicht der Fall. Anstelle dessen treten verschiedene (scharfe) Singuletts im Bereich zwischen -10 und -185 ppm auf, deren relative Intensitäten in Bezug auf das Signal des $[\text{PPh}_4]^+$ jedoch sehr klein sind. Aufgrund dieser Tatsachen erschien es nicht praktikabel, eine Trennung bzw. Isolierung der enthaltenen Spezies zu versuchen; der Reaktionsweg wurde nicht weiter verfolgt.

2.7 Reaktion von PCl_5 mit Me_3SiCN

2.7.1 Allgemeines

Es sollte untersucht werden, ob Me_3SiCN Addukte mit PCl_5 bildet, bzw. ob ein Austausch von Cl gegen CN am Phosphor stattfindet. Außerdem war von Interesse, ob Adduktbildung der Form $\text{Me}_3\text{SiCN} \cdot \text{PX}_5$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}$) das sonst nur in oxidierender Umgebung existente $\text{P}(\text{CN})_5$ ^{[9],[19]} stabilisieren kann (vgl. $\text{PCl}_5 \cdot \text{py}$ -Komplex ^[33]).

2.7.2 Reaktionsdurchführung

Da eine heftige Reaktion zwischen PCl_5 und Me_3SiCN zu erwarten war, wurde Me_3SiCN unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zusammen mit dem PCl_5 einkondensiert. Langsames Aufwärmen auf Raumtemperatur sollte daraufhin die Dissoziation möglicher Komplexe sowie eine mögliche Abspaltung von $(\text{CN})_2$ unterbinden.

Sobald das Me_3SiCN wieder flüssig wurde, färbte sich die anfangs farblose Lösung über gelb-orange nach rotbraun. Gasentwicklung konnte zwar nicht beobachtet werden, jedoch wurde als Sicherheitsmaßnahme konstant im Argon-Gegenstrom gearbeitet und der Gasstrom durch eine NaOCl-Lösung geleitet, sodass eine langsame Gasentwicklung durchaus hätte unbemerkt bleiben können. Nach etwas mehr als einer Stunde erhielt man ein braunes Öl, welches durch erneuten Zusatz von Me_3SiCN wieder dünnflüssiger wurde.

Kristallisation aus der Reaktionslösung war nicht möglich, man erhielt lediglich eine zähflüssige Masse. Trocknen im Vakuum hingegen erzielte ein schwarz glänzendes feines Pulver.

Diverse Versuche, durch Umkristallisation Einkristalle zu erhalten, schlugen fehl. Aus Acetonitril oder Dichlormethan erhielt man lediglich eine ölige Substanz, auch nach mehrfachen Umkristallisationsversuchen. Ein Teilerfolg konnte bei der Verwendung eines Gemisches aus CH_2Cl_2 und *n*-Hexan verbucht werden: Nach Lösen des Feststoffes in 4 mL CH_2Cl_2 und Zugabe von 2 mL *n*-Hexan konnte immerhin eine Fällung beobachtet werden; größere Kristalle wurden jedoch nicht erhalten.

2.7.3 Charakterisierung des erhaltenen Feststoffs

Im IR-ATR-Spektrum ist eine deutliche, relativ breite CN-Bande bei 2191 cm^{-1} zu sehen, was auf zahlreiche CN-Gruppen hindeutet. Untermauert wird dies mit dem hohen Stickstoffgehalt von rund 23 %, welcher durch Elementaranalyse bestimmt wurde. Im ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektrum findet man je zwei markante Signale, welche sich anhand der Kopplungskonstanten einander zuordnen lassen. Das erste Singulett im ^1H -NMR-Spektrum bei 0.35 ppm ist der Me_3Si -Gruppe zuzuordnen. Die Kopplungskonstante $^2J(^1\text{H}, ^{29}\text{Si}) = 7.28 \text{ Hz}$ wurde anhand der ^{29}Si -Satelliten bestimmt. Im ^{29}Si -NMR

findet man ein Multiplett derselben Kopplungskonstante bei -11.0 ppm. Das zweite Singulett tritt im ^1H -NMR-Spektrum bei 0.79 ppm auf; hier kann die Kopplungskonstante $^2J(^1\text{H}, ^{29}\text{Si}) = 7.1$ Hz wiederum über die ^{29}Si -Satelliten bestimmt werden. Das zugehörige Multiplett im ^{29}Si -NMR-Spektrum hat eine Verschiebung von 28.7 ppm. Das Intensitätsverhältnis der beiden Signale im ^1H -NMR-Spektrum beträgt 5:1.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man das Signal der Methylgruppen der Me_3Si -Gruppe bei einer Verschiebung von -1.5 ppm. Ein weiteres Signal mit einer Verschiebung von 127.5 ppm kann der CN-Gruppe zugeordnet werden. Außerdem tritt noch ein Singulett bei 2.1 ppm auf.

Vergleicht man die Signale der Me_3Si - bzw. CN-Gruppe mit denen von reinem Me_3SiCN , so fällt auf, dass die Verschiebungen fast übereinstimmen (^1H : 0.34 ppm; ^{13}C : -1.5 ppm, 127.5 ppm; ^{29}Si : -11.2 ppm, Messung in CD_2Cl_2). Dies zeigt einerseits, dass zumindest ein Teil des Me_3SiCN noch intakt zu sein scheint, wirft andererseits jedoch die Frage auf, ob die chemischen Verschiebungen sich bei einer Wechselwirkung mit z.B. einem Phosphorzentrum nicht stärker vom Reinstoff unterscheiden müssten. Dennoch kann es sich nicht um „freies“ Me_3SiCN handeln, da dieses sonst beim Trocknen im Vakuum verdampft wäre.

Außerdem ist unklar, woher das andere Signalpaar im ^1H - bzw. ^{29}Si -NMR-Spektrum stammt. Die Kopplungskonstante spricht für eine 2J -Kopplung zwischen ^1H und ^{29}Si ; es ist also vorstellbar, dass es sich um eine weitere Me_3Si -Gruppe in unterschiedlicher chemischer Umgebung handelt. In diesem Fall ließe sich das dritte Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 2.1 ppm vermutlich den Methylgruppen dieser Me_3Si -Gruppe zuordnen. Dennoch fehlt ein weiteres Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum für die „zugehörige“ CN-Gruppe; hier lässt sich kaum sagen, ob die Me_3Si -Gruppe abgespalten oder das Signal aufgrund geringer Intensität schlichtweg nicht aufgelöst wurde.

Im ^{31}P -NMR schließlich sind zwei Singuletts zu beobachten; eines bei -127.5 ppm und das andere bei -15.8 ppm. Ersteres ist im Vergleich zu letzterem deutlich verbreitert; dies könnte auf Kopplung mit ^{35}Cl oder ^{37}Cl zurückzuführen sein (vgl. Abschnitt 2.2.2). Die Integrale der beiden Signale sind in etwa gleich groß; dies muss jedoch nicht zwangsläufig bedeuten, dass beide Phosphorkerne zu gleichen Anteilen vorliegen, da die Intensitäten durchaus auch von der chemischen Umgebung abhängig sein können. Auch erschließt sich anhand der Verschiebungen nicht, in welcher Koordinationsumgebung die Phosphoratome vorliegen. Für sechsfach koordinierten Phosphor wären Verschiebungen zu höherem Feld zu erwarten; möglicherweise handelt es sich um vier- oder fünffach koordinierte Spezies, zumindest beim Signal bei -127.5 ppm.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass ein teilweiser Austausch zwischen CN und Cl wahrscheinlich stattgefunden hat; außerdem scheint das Me_3SiCN als Addukt im Feststoff vorzuliegen. Welche genaue Struktur das erhaltene Produkt aufweist, bleibt jedoch unklar.

2.8 Reaktion von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit BCl_3

2.8.1 Allgemeines

In dieser letzten Reaktion sollten die Eigenschaften des Phosphortricyanids als CN-Überträger in einer Metathesereaktion getestet werden. Bekannt ist, dass bei Reaktionen vom Typ $\text{PX}_3 + \text{BY}_3$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Addukte entstehen, die einen Halogenaustausch eingehen können, sofern Y schwerer als X ist ^[34]. Hier war also von Interesse, ob ebenfalls ein Austausch zwischen $\text{P}(\text{CN})_3$ und BCl_3 stattfindet bzw. ob sich ebenfalls Addukte beobachten lassen.

2.8.2 Reaktionsdurchführung

Verwendet wurde in *n*-Hexan einkondensiertes Bortrichlorid. Um Mischbarkeit zu gewährleisten, wurde als Lösemittel für das $\text{P}(\text{CN})_3$ Dichlormethan gewählt, auch wenn die Löslichkeit hierin nur mäßig ist. Nachdem beide Reaktanden zusammengegeben wurden, färbte sich die Lösung innerhalb einer halben Stunde rötlich braun. Der Reaktionsfortschritt wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Trocknen im Vakuum erzielte einen braunen Feststoff, welcher ebenfalls durch NMR-Spektroskopie untersucht wurde.

2.8.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Reaktionslösung

Nach zwei Stunden Reaktionszeit sind im ^{31}P -NMR-Spektrum schön alle Spezies der Reihe $\text{P}(\text{CN})_{3-n}\text{Cl}_n$ zu beobachten. $\text{P}(\text{CN})_3$ besitzt eine chemische Verschiebung von -125.1 ppm, wie bereits beim Reinstoff beobachtet (vgl. Abschnitt 2.1.2). Dies zeigt auch, dass keine Wechselwirkung mit einem Borzentrum vorliegt. Die weiteren Homologen findet man bei -24.0 ppm ($\text{P}(\text{CN})_2\text{Cl}$), 96.1 ppm ($\text{P}(\text{CN})\text{Cl}_2$) und 219.5 ppm (PCl_3). Auch letzterer Wert stimmt gut mit Literaturangaben für PCl_3 überein (219.6 ppm) ^[35], weshalb hier ebenfalls davon ausgegangen werden muss, dass keine Adduktbildung vorliegt.

Erwartungsgemäß sind die Signale für die chlorreicheren Spezies durch Kopplung mit ^{35}Cl oder ^{37}Cl verbreitert. Die Integrale können aufgrund der ähnlichen Koordinationsumgebung gut als Maß für die Konzentration der Spezies angesehen werden; die Verteilung liegt etwa bei $28 : 17 : 27 : 28$ (in der Reihenfolge von $\text{P}(\text{CN})_3$ bis PCl_3).

Im ^{11}B -NMR-Spektrum findet man zwei Singulett; das erste bei -7.9 ppm, das zweite bei -13.1 ppm. Somit ist klar, dass alles BCl_3 reagiert hat (BCl_3 : $\delta = 46.5$ ppm, Messung in CD_2Cl_2).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sieht man neben den Signalen des *n*-Hexans ein Dublett bei 106.6 ppm, welches den CN-Gruppen am $\text{P}(\text{CN})_3$ zugeordnet werden kann. Auch hier entsprechen Verschiebung

und Kopplungskonstante mit ^{31}P den Werten des Reinstoffes. Weitere Signale, welche sich den CN-Gruppen am $\text{P}(\text{CN})_2\text{Cl}$ bzw. $\text{P}(\text{CN})\text{Cl}_2$ zuordnen ließen, konnten nicht gefunden werden, auch nicht bei erhöhter Scanzahl (4096 Scans) und damit verbessertem Signal-Rausch-Verhältnis. Ebenso fehlt jede Spur von eventuellen CN-Gruppen am Bor. Hierbei ist zu bedenken, dass die Intensitäten von CN-Gruppen aufgrund der Kopplung mit dem Quadrupolkern ^{14}N generell gering sind und diese bei geringer Konzentration der betreffenden Spezies vermutlich nicht aufgelöst werden.

Zwei weitere Singuletts im ^{13}C konnten nicht zugeordnet werden; eines mit geringer Intensität bei 4.2 ppm und ein weiteres bei mit großer Intensität bei 54.4 ppm.

Weitere NMR-Messungen nach fünf, 30 und 50 Stunden zeigten keine Veränderung im ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektrum. Im ^{31}P -NMR-Spektrum nehmen hingegen die relativen Intensitäten der beiden ternären Phosphorspezies zugunsten der binären Spezies (PCl_3 und $\text{P}(\text{CN})_3$) ab; nach 50 Stunden liegt die Konzentrationsverteilung bei ca. 42 : 7 : 5 : 46 (in der Reihenfolge von $\text{P}(\text{CN})_3$ bis PCl_3). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass $\text{P}(\text{CN})_2\text{Cl}$ bzw. $\text{P}(\text{CN})\text{Cl}_2$ einer Kommutierung unterliegen, was auch schon in früheren Untersuchungen angedeutet wurde ^[10].

2.8.4 NMR-spektroskopische Charakterisierung des isolierten Produkts

Nach Trocknen im Vakuum verschwinden die Signale für PCl_3 und $\text{P}(\text{CN})\text{Cl}_2$ im ^{31}P -NMR-Spektrum sowie die Signale des *n*-Hexans und das unidentifizierte Signal bei 54.4 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum. Die anderen Signale bleiben unverändert. Weitergehende Aufarbeitung und Analytik war aus Zeitgründen leider nicht mehr möglich. Fest steht jedoch, dass ein Austausch zwischen CN am Phosphor und Cl am Bor stattfindet, wenngleich die entstandene Borspezies noch nicht identifiziert werden konnte.

2.9 Zusammenfassung und Perspektiven

Auch wenn die Reaktivität des Phosphortricyanids bereits einigermaßen gut untersucht ist, war dessen Einsatz in Reaktionen als CN-Überträger bisher meist auf Halogen-CN-Tausch an drei- oder fünfwertigen Phosphorzentren beschränkt. Hier eröffnen sich also durchaus Möglichkeiten, das $\text{P}(\text{CN})_3$ auch in anderen Reaktionen einzusetzen. Im Hinblick auf die Eigenschaften als formaler CN^+ -Überträger wäre es beispielsweise interessant, ob eine Reaktion mit Dicyanamid ($[\text{N}(\text{CN})_2]^-$) bzw. dessen Trimer, Tricyanomelaminat, stattfindet, d.h. ob eine CN-Gruppe auf den Stickstoff übertragen werden kann. Ebenso könnte die Metathesereaktion mit BX_3 -Derivaten ($\text{X} = \text{Halogen}$) eingehender untersucht werden, da hier offensichtlich ein Austausch stattfindet.

Die Darstellung des $\text{P}(\text{CN})_3$ aus AgCN und PCl_3 hat sich hierbei als unkompliziert herausgestellt, sodass auch die Synthese größerer Mengen kein Problem darstellen sollte.

Die Darstellung des $[\text{PPh}_4]\text{CN}$ war bisher nicht von Erfolg gekrönt, jedoch könnte zumindest eine der versuchten Synthesemethoden zum Ziel führen. Sollte dies der Fall sein, ließe sich das Salz z.B. als Quelle für „nackte“ Cyanidionen nutzen, um möglicherweise Substitutionen an sechsfach koordinierten Anionen zu begünstigen.

Im Hinblick auf die Substitution am $[\text{PF}_6]^-$ wäre eine Umsetzung mit $[\text{Me}_3\text{Si-CN-SiMe}_3]^+$ -Salzen^[36] interessant. Als starke Lewis-Säure könnte das $[\text{Me}_3\text{Si-CN-SiMe}_3]^+$ -Kation die Abstraktion eines Fluorids vom Hexafluoridophosphat begünstigen, um so einen Mehrfachaustausch zu ermöglichen. Ebenso wäre eine Reaktion von $[\text{PCl}_6]^-$ (z.B. in Form des hergestellten $[\text{PPh}_4]^+$ -Salzes) mit Me_3SiCN bzw. $[\text{Me}_3\text{Si-CN-SiMe}_3]^+$ vorstellbar, da die P-Cl-Bindung von vornherein weniger stark als die P-F-Bindung ist.

Zu guter Letzt wäre auch noch die Reaktion von PCl_5 mit Me_3SiCN abschließend zu untersuchen, d.h. insbesondere eine Röntgenkristallstrukturanalyse des erhaltenen Produkts anzufertigen, sofern sich geeignete Kristalle erhalten lassen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Informationen

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders vermerkt, unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter trockenem Argon mittels SCHLENK- bzw. *Glovebox*-Technik ausgeführt.

Die für die Synthesen verwendeten Lösemittel wurden getrocknet und kurz vor dem Gebrauch destilliert. Dichlormethan und Acetonitril wurden über P_4O_{10} getrocknet. Pyridin wurde über NaH getrocknet und nach dem Destillieren über Molsieben 4 Å aufbewahrt. Die Trocknung von *n*-Hexan erfolgte über Na/Benzophenon.

Das Trimethylsilylcyanid wurde vor dem Gebrauch destilliert; der Vorlauf mit einem Siedepunkt von ca. 30°C wurde verworfen.

Cyanid-haltige Abfälle wurden unter Verwendung von basischem Wasserstoffperoxid oder gesättigter Natriumhypochlorit-Lösung vernichtet. Chemikalienreste, die heftig mit Wasser reagieren, wie bspw. $P(CN)_3$, wurden zunächst unter Kühlung auf 0°C vorsichtig mit basischem H_2O_2 versetzt und nach erfolgter Hydrolyse langsam erwärmt.

NMR: 1H -, ^{11}B -, $^{13}C\{^1H\}$ -, $^{19}F\{^1H\}$ -, $^{31}P\{^1H\}$ - und ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektren wurden auf BRUKER-Geräten der Modellreihen AVANCE 250 (250 MHz) und AVANCE 300 (300 MHz) gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen entsprechend der Verschiebung zu tiefem Feld relativ zum Standard. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte intern anhand des deuterierten Lösemittels (^{13}C , CD_2Cl_2 : $\delta_{Ref} = 54.0$ ppm) oder anhand protischer Spezies im deuterierten Lösemittel (1H , $CHDCl_2$: $\delta_{Ref} = 5.31$ ppm) bzw. extern (^{11}B , $B(OH)_3$: $\delta_{Ref} = 0$ ppm; ^{19}F , $CFCl_3$: $\delta_{Ref} = 0$ ppm; ^{31}P , 85%ige H_3PO_4 : $\delta_{Ref} = 0$ ppm; ^{29}Si , $SiMe_4$: $\delta_{Ref} = 0$ ppm). Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. CD_2Cl_2 wurde wie das undeuterierte CH_2Cl_2 getrocknet; die Trocknung von C_6D_6 erfolgte über Na/Benzophenon.

Röntgenkristallstrukturanalyse: Ein geeigneter Einkristall wurde in Fomblin YR-1800-Öl (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur ausgewählt und für die Messung auf 173 K abgekühlt. Die Messung erfolgte auf einem Bruker Apex Kappa II-CCD Diffraktometer mit Graphit-monochromatischer $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (SHELXS-97) gelöst und anschließend durch *full-matrix-least-squares*-Verfahren verfeinert (SHELXS-97). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden rechnerisch in die Verfeinerung eingefügt.

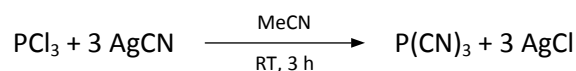
IR: Die Spektren wurden auf einem Nicolet 380 FT-IR Spektrometer mit Smart Orbit ATR-Einheit bei Raumtemperatur gemessen.

Raman: Es wurde ein Raman-Spektrometer des Modells RXN1-785 Kaiser Optical Systems (KOSI Inc., Michigan, USA) verwendet. Die Anregung erfolgte durch einen 785-nm-Laser, die Messungen wurden bei Raumtemperatur ausgeführt.

Elementaranalyse: Die Analysen erfolgten mithilfe eines C/H/N/S-Analysators des Typs Thermoquest Flash EA 1112.

3.2 Darstellung und analytische Daten zu den Verbindungen

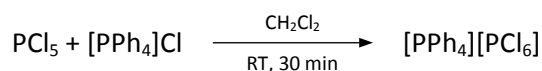
3.2.1 Phosphortricyanid $\text{P}(\text{CN})_3$



Die Synthese erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift ^[4]. Zu einer Lösung von 0.9 mL PCl_3 (1.4 g, 10.3 mmol) in 25 mL MeCN werden unter Rühren 5.0 g AgCN (35.3 mmol) gegeben. Die erhaltene Suspension wird etwa 3 h lang unter Lichtausschluss gerührt und anschließend das überschüssige AgCN über eine G4-Fritte abfiltriert. Der Filtrerrückstand wird zweimal mit MeCN gewaschen und das Filtrat vorsichtig im Vakuum getrocknet. Hierbei ist darauf zu achten, dass $\text{P}(\text{CN})_3$ im Hochvakuum bereits bei Raumtemperatur sublimiert; es sollte durch zusätzliche Kühlung sichergestellt werden, dass nur das Lösemittel verdampft. Der erhaltene weiß-gelbliche Feststoff wird sodann durch Sublimation bei 1×10^{-3} mbar und ggf. leichtem Erwärmen auf 60°C gereinigt. Man erhält 730 mg $\text{P}(\text{CN})_3$ (6.7 mmol) in farblosen Nadeln, Ausbeute 65 %.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 106.5$ (d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 52.9$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -125.1$ (s, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 52.9$ Hz). IR (ATR-Messung, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2205$ (m), 1242 (w), 767 (w), 622 (s), 595 (vs), 577 (vs).

3.2.2 Tetraphenylphosphonium-hexachloridophosphat $[\text{PPh}_4][\text{PCl}_6]$

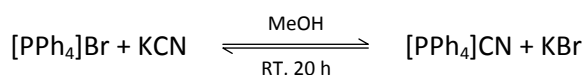


Zu einer Lösung von 0.92 g PCl_5 (4.4 mmol) in 15 mL CH_2Cl_2 gibt man unter Rühren eine Lösung von 1.63 g $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ (4.4 mmol) in 20 mL CH_2Cl_2 . Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Es wird noch eine halbe Stunde gerührt, die Lösung danach im Vakuum eingengt und der Niederschlag abfiltriert sowie im Vakuum getrocknet. Man erhält ca. 1.5 g eines weißen pulvrigen Feststoffes, Ausbeute 58 %.

Elementaranalyse berechnet (gefunden) in %: C 49.44 (49.81), H 3.46 (3.93). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): δ = 7.62 (m, 8 H, *o*-H), 7.76 (m, 8 H, *m*-H), 7.92 (m, 4 H, *p*-H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): δ = 23.3 (s, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 90.8$ Hz, $[\text{PPh}_4]^+$), -297.0 (s, $[\text{PCl}_6]^-$). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3079 (w), 3060 (w), 3017 (w), 1585 (m), 1481 (m), 1433 (s), 1313 (w), 1261 (w), 1180 (w), 1161 (w), 1106 (s), 1070 (w), 1027 (w), 995 (m), 802 (w), 756 (m), 744 (w), 720 (vs), 686 (vs), 665 (w), 616 (w). **Raman** (70 mW, 3 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3061 (1), 1586 (2), 1185 (1), 1160 (1), 1108 (1), 1096 (1), 1025 (4), 998 (6), 677 (1), 614 (1), 357 (10), 281 (2), 260 (2).

3.2.3 Versuchte Darstellung von Tetraphenylphosphoniumcyanid $[\text{PPh}_4]\text{CN}$

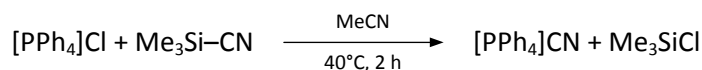
3.2.3.1 Vorschrift adaptiert nach Gloaguen et al. ^[27]



Die Arbeiten werden ohne getrocknete Lösemittel oder Schutzgas durchgeführt. Zu einer Suspension von 1.5 g KCN (23 mmol) in 10 mL MeOH wird tropfenweise eine Lösung von 4.0 g $[\text{PPh}_4]\text{Br}$ (9.5 mmol) in ca. 10 mL MeOH gegeben. Nach 20 h rühren wird die Suspension im Vakuum getrocknet und der Rückstand mit 20 mL MeCN extrahiert. Nach Einengen des Extrakts wird dieses im Tiefkühler bei -38°C gelagert, wobei farblose Kristalle ausfallen. Die Kristalle werden abfiltriert und 24 h im Vakuum getrocknet. Unvollständiger Umsatz.

Elementaranalyse berechnet (gefunden) in %: C 82.17 (77.00), H 5.52 (5.53), N 3.83 (2.26). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3401 (w), 3056 (w), 2068 (w), 1633 (w), 1584 (m), 1483 (m), 1435 (s), 1341 (w), 1318 (w), 1189 (w), 1163 (w), 1105 (s), 1027 (w), 997 (m), 939 (w), 855 (w), 761 (s), 720 (vs), 689 (vs), 615 (w).

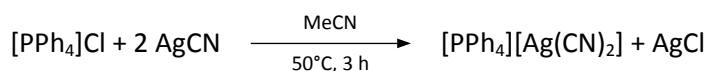
3.2.3.2 Umsetzung von $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ mit Me_3SiCN



Zu einer Suspension von 490 mg $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ (1.3 mmol) in 2 mL MeCN werden unter Rühren tropfenweise 0.5 mL Me_3SiCN (0.40 g, 4.0 mmol) gegeben, wobei eine farblose Lösung entsteht. Unter leichtem Erwärmen auf ca. 40°C wird 2 h lang gerührt, danach wird die Lösung im Vakuum getrocknet. Man erhält einen weißen Feststoff in quantitativer Ausbeute.

Elementaranalyse berechnet (gefunden) in %: C 82.17 (72.91), H 5.52 (5.50), N 3.83 (2.15). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3361 (w), 3055 (w), 2042 (w), 1626 (w), 1584 (w), 1481 (w), 1434 (m), 1316 (w), 1182 (w), 1105 (s), 1025 (w), 995 (m), 854 (w), 762 (m), 721 (vs), 689 (vs), 615 (w).

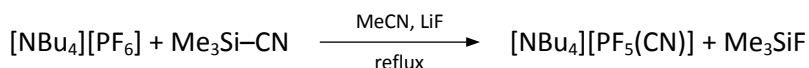
3.2.4 Tetraphenylphosphonium-dicyanidoargentat(I) [PPh₄][Ag(CN)₂]



0.58 g [PPh₄]Cl (1.5 mmol) und 0.30 g AgCN (2.2 mmol) werden in etwa 5 mL MeCN suspendiert und unter anfänglichem Erwärmen auf 50°C 3 h lang unter Lichtausschluss gerührt. Der weiße Niederschlag wird anschließend abfiltriert und gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum getrocknet, man erhält einen weißen Feststoff. Umkristallisation erfolgt aus CH₂Cl₂; aus einer gesättigten Lösung fallen im Tiefkühler bei –38°C farblose Kristalle aus.

Elementaranalyse berechnet (gefunden) in %: C 62.42 (60.89), H 4.23 (3.91), N 5.60 (4.33). **¹H-NMR** (CD₂Cl₂, 250.1 MHz): δ = 7.64 (m, 8 H, *o*-H), 7.76 (m, 8 H, *m*-H), 7.92 (m, 4 H, *p*-H). **¹³C{¹H}-NMR** (CD₂Cl₂, 62.9 MHz): δ = 118.1 (d, ¹J(¹³C, ³¹P) = 89.5 Hz, *i*-C), 131.2 (d, ²J(¹³C, ³¹P) = 12.9 Hz, *m*-C), 135.0 (d, ³J(¹³C, ³¹P) = 10.3 Hz, *o*-C), 136.3 (d, ⁴J(¹³C, ³¹P) = 3.1 Hz, *p*-C), 142.4 (s, CN). **³¹P{¹H}-NMR** (CD₂Cl₂, 101.3 MHz): δ = 23.3 (s, ¹J(³¹P, ¹³C) = 89.5 Hz, [PPh₄]⁺). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3075 (w), 3050 (w), 2126 (m), 1583 (m), 1480 (m), 1432 (s), 1314 (m), 1178 (m), 1163 (w), 1106 (s), 1073 (w), 1025 (w), 995 (m), 934 (w), 855 (m), 751 (s), 720 (vs), 689 (vs), 615 (w).

3.2.5 Umsetzung von [NBu₄][PF₆] mit Me₃SiCN



388 mg [NBu₄][PF₆] (1.0 mmol) werden in etwa 15 mL Acetonitril gelöst und tropfenweise mit 1.3 mL Me₃SiCN (1.03 g, 10 mmol) versetzt. Nach Zugabe einer Spatelspitze LiF wird das Reaktionsgemisch mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Umsetzung erfolgt nur teilweise.

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = –144.6 (Septett, ¹J(³¹P, ¹⁹F) = 709.2 Hz, [PF₆][–]), –158.3 (Doppel-Quintett, ¹J(³¹P, ¹⁹F_a) = 758.5 Hz, ¹J(³¹P, ¹⁹F_e) = 740.5 Hz, [PF₅(CN)][–]).

3.2.6 Umsetzung von PCl₅ mit NaCN in Pyridin

Zu einer Lösung von 935 mg PCl₅ (4.49 mmol) in ca. 20 mL Pyridin werden unter Rühren nacheinander 2.1 g [PPh₄]Br (5.0 mmol, vollständig gelöst) und 4.5 g NaCN (92 mmol, Suspension) gegeben. Die Reaktionsmischung wird ca. 3 Tage lang gerührt und der feste Bodensatz abfiltriert. Produktgemisch.

³¹P{¹H}-NMR (Pyridin, 121.5 MHz, rel. Int. normiert auf [PPh₄]⁺): δ = 22.3 (s, [PPh₄]⁺, 1.00), –10.2 (s, 0.22), –29.8 (s, 0.05), –156.8 (s, 0.06), –182.9 (s, 0.01).

3.2.7 Umsetzung von PCl_5 mit Me_3SiCN

In einen SCHLENK-Kolben mit 350 mg PCl_5 (1.68 mmol) werden unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff 2.5 mL Me_3SiCN (1.98 g, 20.0 mmol) einkondensiert. Im Anschluss wird das Gemisch unter Rühren langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Möglicherweise entstehende Gase werden durch eine gesättigte NaOCl -Lösung geleitet, um eventuell gebildetes Dicyan zu vernichten. Die Lösung verfärbt sich rot-braun, sobald das Me_3SiCN flüssig wird. Nach ca. 1.5 h erhält man eine braune ölige Substanz. Durch erneute Zugabe von 1.0 mL Me_3SiCN (0.79 g, 8.0 mmol) wird die Reaktionslösung wieder weniger viskos. Man lässt für weitere 12 h rühren und trocknet dann im Vakuum. Es werden 210 mg eines schwarz-braunen kristallin-glänzenden Pulvers erhalten.

Elementaranalyse gefunden in %: C 30.07, H 4.05, N 23.09. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 250.1 MHz): δ = 0.35 (s, $^2J(^1\text{H}, ^{29}\text{Si})$ = 7.28 Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, rel. Int. 1.00), 0.79 (s, $^2J(^1\text{H}, ^{29}\text{Si})$ = 7.1 Hz, rel. Int. 0.20). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): δ = -1.5 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 2.1 (s), 127.7 (s, CN). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 101.3 MHz): δ = -15.7 (s), -127.5 (s). $^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 59.6 MHz): δ = -11.0 (m, $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ = 7.28 Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 28.7 (m, $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ = 7.1 Hz). IR (ATR-Messung, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2958 (w), 2192 (m), 1538 (m), 1253 (s), 1049 (w), 835 (vs), 761 (m), 576 (w).

3.2.8 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit BCl_3

175 mg $\text{P}(\text{CN})_3$ (1.6 mmol) werden in 3 mL CH_2Cl_2 suspendiert und dazu 380 mg einer 54%igen Lösung von BCl_3 (1.8 mmol) in *n*-Hexan gegeben. Die Suspension wird über längere Zeit gerührt und Reaktionsfortschritt NMR-spektroskopisch verfolgt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): δ = 219.5 (s, PCl_3), 96.1 (s, $\text{PCl}_2(\text{CN})$), -24.0 (s, $\text{PCl}(\text{CN})_2$), -125.1 (s, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ = 52.8 Hz, $\text{P}(\text{CN})_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): δ = 4.2 (s), 14.5 (s, *n*-Hexan, C-1), 23.2 (s, *n*-Hexan, C-2), 32.2 (s, *n*-Hexan, C-3), 54.4 (s), 106.6 (d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ = 52.8 Hz, $\text{P}(\text{CN})_3$). $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 96.3 MHz): δ = -7.9 (s), -13.1 (s).

Trocknet man das Reaktionsgemisch im Vakuum, erhält man einen braunen Feststoff.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): δ = -24.0 (s, $\text{PCl}(\text{CN})_2$), -125.1 (s, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ = 52.8 Hz, $\text{P}(\text{CN})_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): δ = 4.2 (s), 106.6 (d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ = 52.8 Hz, $\text{P}(\text{CN})_3$). $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 96.3 MHz): δ = -7.9 (s), -13.1 (s).

3.3 Details zu den Computerrechnungen

Alle Berechnungen wurden mit dem G03-Programmpaket^[37] und der implementierten Version des NBO-Programms ausgeführt^{[38]-[41]}. Verwendet wurde die im Programmpaket implementierte Hybrid-DFT-Methode *B3LYP*^{[42]-[46]}, welche sowohl Hartree-Fock-Austauschenergie als auch DFT-Austausch-

und Korrelationsenergie berücksichtigt. Alle Strukturen wurden vollständig optimiert und durch Frequenzanalyse als Minima bestätigt. Partialladungen an den einzelnen Atomen wurden anhand der NBO-Analyse bestimmt.

Es sei darauf hingewiesen, dass alle Berechnungen für isolierte Moleküle in der Gasphase durchgeführt wurden. Die berechneten Eigenschaften können sich z.T. erheblich von denen in kondensierter Phase bzw. Lösung unterscheiden.

4 Anhang

4.1 Daten zu den Computerrechnungen

Phosphortricyanid: Zusammenfassung der NBO-Analyse

Summary of Natural Population Analysis:

Atom	No	Natural Charge	Natural Population			
			Core	Valence	Rydberg	Total
P	1	0.88969	9.99753	4.06649	0.04629	14.11031
C	2	-0.09056	1.99921	4.05068	0.04067	6.09056
C	3	-0.09056	1.99921	4.05068	0.04067	6.09056
C	4	-0.09056	1.99921	4.05068	0.04067	6.09056
N	5	-0.20600	1.99966	5.18180	0.02454	7.20600
N	6	-0.20600	1.99966	5.18180	0.02454	7.20600
N	7	-0.20600	1.99966	5.18180	0.02454	7.20600
=====						
* Total *		0.00000	21.99414	31.76393	0.24193	54.00000

(Occupancy)	Bond orbital/		Coefficients/		Hybrids	

1. (1.96444) BD (1) P	1 - C	2				
(36.17%)	0.6014* P	1 s(14.86%)p 5.65(83.97%)d 0.08(1.17%)				
		0.0000 -0.0003 0.3854 -0.0078 0.0014				
		0.0000 0.0000 0.0000 -0.0001 0.8084				
		-0.0386 0.0000 -0.4294 -0.0178 0.0000				
		0.0000 -0.0871 -0.0644 0.0009				
(63.83%)	0.7989* C	2 s(51.78%)p 0.93(48.15%)d 0.00(0.06%)				
		0.0003 0.7184 0.0415 -0.0007 0.0000				
		0.0000 -0.6235 0.0470 0.3008 -0.0112				
		0.0000 0.0000 -0.0180 -0.0172 -0.0053				
24. (1.86990) LP (1) P	1	s(55.41%)p 0.80(44.54%)d 0.00(0.05%)				
		0.0000 -0.0002 0.7444 0.0046 -0.0011				
		0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000				
		0.0000 0.0003 0.6666 0.0318 0.0000				
		0.0000 0.0000 0.0000 -0.0229				

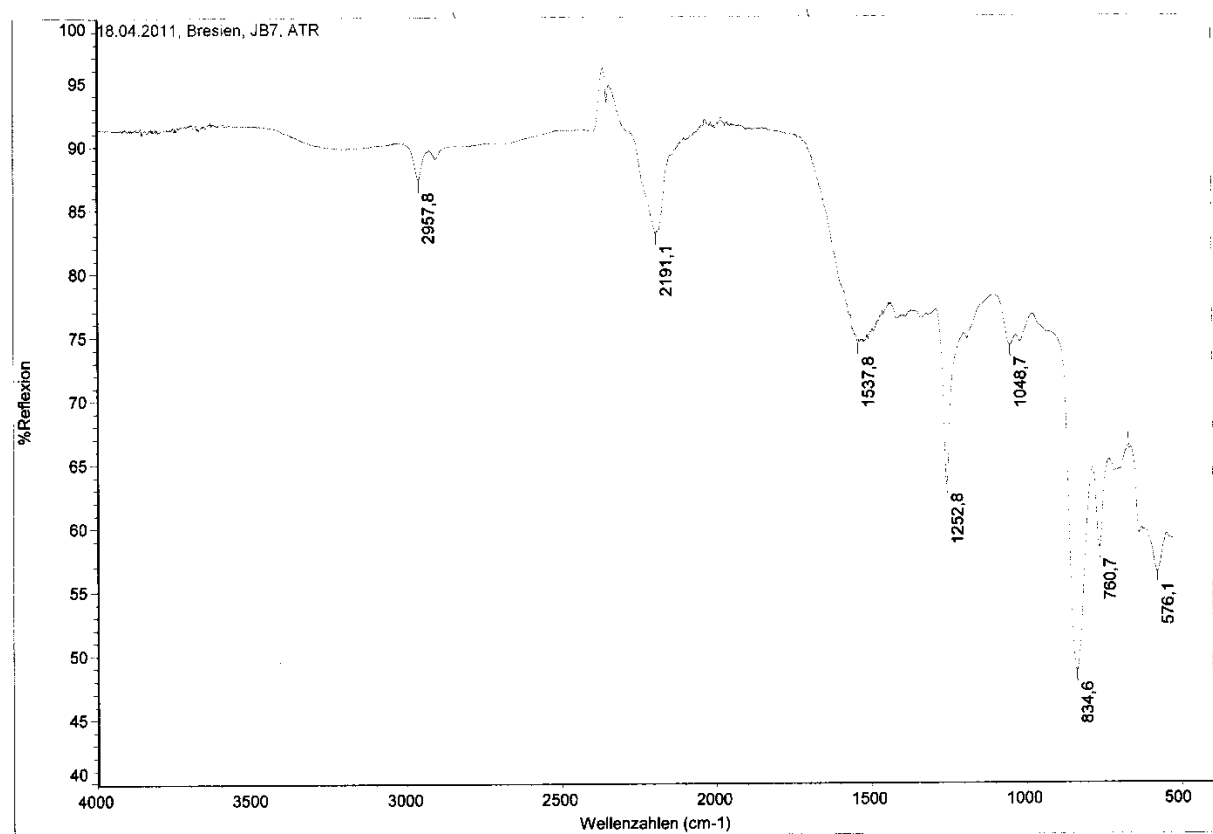
Thermodynamische Daten für $[PF_{6-n}(CN)_n]^-$, Me_3SiCN und Me_3SiF (in a.u.)

	E_0	$E_0 + zpe$	U_{298}	H_{298}	G_{298}
$[PF_6]^-$	-940.715965	-940.697643	-940.691337	-940.690393	-940.724981
$[PF_5(CN)]^-$	-933.678355	-933.654242	-933.646668	-933.645724	-933.686240
<i>cis</i> - $[PF_4(CN)_2]^-$	-926.634824	-926.604972	-926.596117	-926.595173	-926.638638
<i>trans</i> - $[PF_4(CN)_2]^-$	-926.638992	-926.609094	-926.600243	-926.599298	-926.642741
<i>fac</i> - $[PF_3(CN)_3]^-$	-919.588915	-919.553346	-919.543214	-919.542269	-919.588645

	E_0	$E_0 + zpe$	U_{298}	H_{298}	G_{298}
<i>mer</i> -[PF ₃ (CN) ₃] [−]	−919.590885	−919.555297	−919.545155	−919.544211	−919.590618
<i>trans</i> -[PF ₂ (CN) ₄] [−]	−912.539778	−912.498606	−912.487123	−912.486178	−912.533707
<i>cis</i> -[PF ₂ (CN) ₄] [−]	−912.542948	−912.501657	−912.490246	−912.489302	−912.538579
[PF(CN) ₅] [−]	−905.491497	−905.444602	−905.431869	−905.430925	−905.481905
[P(CN) ₆] [−]	−898.436645	−898.384164	−898.370118	−898.369174	−898.421448
Me ₃ SiCN	−502.137082	−502.017090	−502.007568	−502.006624	−502.049632
Me ₃ SiF	−509.190671	−509.076891	−509.068450	−509.067505	−509.107872

4.2 Spektren

IR-ATR-Spektrum vom Produkt der Reaktion von PCl₅ mit Me₃SiCN



4.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Kristallstruktur von P(CN) ₃ ^[12]	2
Abbildung 2: Schematische Struktur des Anions [P ₂ C ₁₀ N ₁₀] ^{2−}	2
Abbildung 3: Kristallstruktur von [18]-Krone-6-KP(CN) ₂ ^[18] mit P–C–N···K···N–C–P-Ketten.....	3
Abbildung 4: Apparatur zum Trocknen der Lösung von P(CN) ₃ in MeCN.....	7
Abbildung 5: Zwei der möglichen Resonanzstrukturen des P(CN) ₃ im VB-Bild	8

Abbildung 6: Optimierte Struktur (links) und HOMO (rechts) von $\text{P}(\text{CN})_3$	9
Abbildung 7: LUMO von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit großem Orbitallappen am Phosphor	9
Abbildung 8: Molekülstruktur von $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ in <i>ball-and-stick</i> -Darstellung	16
Abbildung 9: ^{31}P -NMR der Reaktion von $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ mit Me_3SiCN nach 40 h	19
Abbildung 10: Schematische Struktur von $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$	19

4.4 Schemataverzeichnis

Schema 1: Darstellung von $\text{P}(\text{CN})_3$ nach <i>Hübner</i> und <i>Wehrhane</i>	1
Schema 2: Darstellung von $\text{P}(\text{CN})_3$ ausgehend von Phosphortribromid	1
Schema 3: Darstellung von $\text{P}(\text{CN})_3$ ausgehend von Me_3SiCN	1
Schema 4: Addition von Halogeniden an $\text{P}(\text{CN})_3$	2
Schema 5: <i>in-situ</i> -Generierung und Zerfall von $[\text{P}(\text{CN})_4]^-$	2
Schema 6: Darstellung des Dicyanphosphid-Anions	3
Schema 7: Reaktionen von $[\text{P}(\text{CN})_2]^-$ mit Halogenen und Halogencyanen	3
Schema 8: Darstellung von CN-Derivaten des $[\text{PCl}_6]^-$ -Anions ($n = 1 - 3$)	4
Schema 9: Auch am $[\text{PPhCl}_5]^-$ werden nur drei Chloratome durch CN substituiert	4
Schema 10: Am $[\text{PMeCl}_5]^-$ werden alle Chloratome durch CN substituiert	4
Schema 11: Darstellung von Phosphortricyanid	7
Schema 12: Darstellung von $[\text{PPh}_4][\text{PCl}_6]$	11
Schema 13: Erste versuchte Synthese für $[\text{PPh}_4]\text{CN}$	13
Schema 14: Zweite versuchte Synthese für $[\text{PPh}_4]\text{CN}$	14
Schema 15: Dritte versuchte Synthese für $[\text{PPh}_4]\text{CN}$	14
Schema 16: Darstellung von $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$	15
Schema 17: Reaktion von Hexafluoridophosphat mit Me_3SiCN	18

4.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bindungslängen und Winkel im $\text{P}(\text{CN})_3$	10
Tabelle 2: ΔH und ΔG (berechnet) für den sequenziellen Austausch von F gegen CN am $[\text{PF}_6]^-$	20

4.6 Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] Cenedella, *Journal de Pharmacie* **1835**, 11, 683.
- [2] H. Hübner, G. Wehrhane, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1863**, 128, 254-256.
- [3] G. Wehrhane, H. Hübner, *Annalen* **1864**, 132, 277-289.

- [4] C. E. Jones, K. J. Coskran, *Inorg. Chem.* **1979**, *10*, 1536-1537.
- [5] L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2667-2676.
- [6] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1199-1204.
- [7] T. A. Bither, W. H. Knoth, R. V. Lindsey Jr., W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4151-4153.
- [8] A. A. Krolevets, V. V. Antipova, I. V. Martynov, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science (English Translation)* **1991**, *40*, 2483-2485.
- [9] H. Gall, J. Schüppen, *Chem. Ber.* **1930**, *63*, 482-487.
- [10] C. A. Wilkie, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1499-1502.
- [11] P. G. Kirk, T. D. Smith, *J. inorg. nucl. Chem.* **1968**, *30*, 892-893.
- [12] K. Emerson, D. Britton, *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 1134-1139.
- [13] W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 413-418.
- [14] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. anorg. allg. Chem.* **1982**, *488*, 7-26.
- [15] A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1078-1085.
- [16] A. Schmidpeter, F. Zwaschka, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 747.
- [17] A. Schmidpeter, F. Zwaschka, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 441-442.
- [18] A. Schmidpeter, G. Burget, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. anorg. allg. Chem.* **1985**, *527*, 17-32.
- [19] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *Polyhedron* **1983**, *2*, 641-643.
- [20] R. M. K. Deng, K. B. Dillon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1843-1847.
- [21] R. Ali, K. B. Dillon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2077-2081.
- [22] J. Goubeau, H. Haeberle, H. Ulmer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1961**, *311*, 110-116.
- [23] B. W. Tattershall, *Polyhedron* **1990**, *9*, 553-555.
- [24] M. A. H. A. Al-Juboori, A. Finch, P. J. Gardner, C. J. Groombridge, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1831-1833.
- [25] T. A. Albright, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2946-2950.
- [26] A. S. Muir, *Polyhedron* **1991**, *18*, 2217-2219.
- [27] F. Gloaguen, J. D. Lawrence, M. Schmidt, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12518-12527.
- [28] L. H. Jones, R. A. Penneman, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 965-970.
- [29] G. Laufer, J. T. Huneke, T. F. Schaaf, *Chem. Phys. Letters* **1981**, *82*, 571-576.
- [30] R. Müller, C. Dathe, *Z. anorg. allg. Chem.* **1964**, *330*, 195-209.
- [31] P. Koehler, K. Licht, H. Kriegsmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1977**, *433*, 47-57.

- [32] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1089-1090.
- [33] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 2292-2295.
- [34] C. Aubauer, G. Engelhardt, T. M. Klapötke, H. Nöth, A. Schulz, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2245-2253.
- [35] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1036-1041
- [36] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7276-7281.
- [37] *Gaussian 03*, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [38] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1*.
- [39] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41-62.
- [40] F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum Press, **1988**, 227.
- [41] F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005** und Referenzen darin.
- [42] C. W. Bauschlicher, H. Partridge, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 277.
- [43] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [44] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [45] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [46] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.