

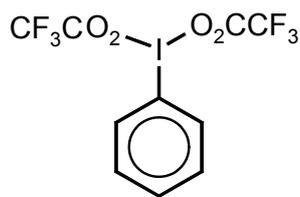
I Einleitung

Iod nimmt als schwerstes stabiles Halogen aufgrund seiner Größe und seines relativ niedrigen Ionisationspotentials eine Sonderstellung innerhalb seiner Gruppe ein. Es bildet leicht stabile polykoordinierte Verbindungen und kommt - anders als die leichteren Halogene - schon in der Natur in verschiedenen Oxidationsstufen vor. Sein leichter Wechsel zwischen den Oxidationsstufen von -I bis +VII macht es zu einem interessanten, aber auch schwierigen Untersuchungsobjekt.

Die Gruppe der Halogenfluoride ist in der Vergangenheit sehr intensiv untersucht worden, weil ihre Vertreter sehr gut zur Analyse von Bindungsverhältnissen und Molekülstrukturen kleiner Moleküle geeignet sind. So sind nur noch wenige Verbindungen verblieben, die sich aufgrund verschiedener Schwierigkeiten bisher einer Untersuchung entziehen. Es handelt sich dabei um die Verbindungen BrF, IF und IF₃. Zum Beispiel wird IF in der Literatur beschrieben, seine Existenz in Substanz ist aber äußerst fragwürdig, da bis heute keine zweifelsfreien Nachweise dafür geliefert wurden. IF₃ ist hingegen durchaus bekannt und wird als Stammverbindung vieler Iod(III)-Verbindungen bezeichnet. Aufgrund der fehlenden Strukturparameter blieben der Forschungsgemeinde direkte Vergleiche jedoch verwehrt, und es musste in der Vergangenheit immer mit Analogieschlüssen gearbeitet werden.

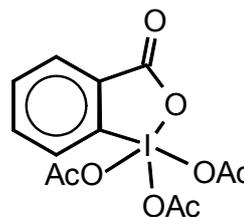
Ebenfalls von großem Interesse ist die OTeF₅-Gruppe, sie stabilisiert hohe Oxidationsstufen und kommt nach umfangreichen Untersuchungen [2] in vielerlei Hinsicht dem Fluor sehr nahe. Der Unterschied besteht darin, dass die OTeF₅-Gruppe im Vergleich zum Fluor kaum sekundäre Wechselwirkungen eingeht. Somit sollte der Ersatz von Fluoridliganden u.a. einen Einblick in die von intermolekularen Wechselwirkungen weitgehend befreiten Geometrien von Molekülen, die der VSEPR-Theorie genügen, ermöglichen.

Die Gruppe der Organoiodverbindungen zieht in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit auf sich, da die moderne organische Chemie deren enormes Synthesepotential bemerkt hat und den Verzicht auf zum Teil hochgiftige Schwermetallverbindungen zu schätzen weiß [3]. PIFA (Phenyliod(III)-bis(trifluoroacetat)) 1 [4] und das Dess-Martin-Periodan (1,1,1-Triacetoxy-1,1-dihydro-1,2-benziodooxol-3-on) 2 [5] werden z.B. für eine Vielzahl von chemischen Transformationen und insbesondere als Oxidationsreagenzien eingesetzt. Ihre oxidativen Eigenschaften sind ähnlich denen der Tl(III)-, Hg(II) und Pb(IV)-Derivate. Weitere Vorteile sind eine hohe Effizienz und Selektivität sowie milde Reaktionsbedingungen.



PIFA

1



DMP

2

Auch die verschiedenen Diaryliodoniumsalze, die zu den am längsten bekannten Iod(III)-Verbindungen zählen, sind inzwischen aus großindustriellen Prozessen nicht mehr wegzudenken.

Die Ligandenauswahl bei den Organoiodverbindungen mit direkter I-C-Bindung ist allerdings sehr beschränkt. Höhere Oxidationsstufen als +I können in der Regel nur mit Arylsubstituenten aufgrund ihrer Gruppenelektronegativität stabilisiert werden. Die Anzahl der bekannten Verbindungen ist jedoch gering und nur von wenigen liegen verlässliche Daten vor. Dies liegt vorwiegend an ihrer geringen Stabilität. Ligandenkopplungsreaktionen, wie beim Triphenyliod, führen zum schnellen, zum Teil explosionsartigen Zerfall der Verbindungen. Dies deutet darauf hin, dass die Organoiodane und -periodane metastabil sein könnten.

Die vorliegende Arbeit versucht einen Beitrag zur Chemie des Iods zu leisten und bestehende Lücken zu schließen. Im Vordergrund des Interesses stehen dabei die Darstellung und strukturellen Untersuchungen von

- Interhalogen- und Pseudointerhalogenverbindungen des Iods und
- polyvalenten Organoiod(V)-Verbindungen mit einem oder mehreren organischen Liganden.

Letztere würden eine neue ungewöhnliche Klasse von Iodverbindungen darstellen. Beide Aufgaben stellen aufgrund der komplexen Reaktionsmöglichkeiten des Iods eine besondere Herausforderung dar.

Ein weiterer Schwerpunkt ist die Untersuchung zur Ligandenkopplungsreaktionen an Triaryliodanen, die auch einen Ausblick auf die Chemie der homoleptischen Arylsysteme der V.- und VI. Hauptgruppe zulassen.