

1. Einleitung

Seit der Entdeckung von Pentafluorotellur(VI)säure 1964 durch Engelbrecht und Sladky^[1] konnte für die Mehrzahl der Elemente Verbindungen mit Pentafluorotellurat(VI)-Liganden synthetisiert werden. Die OTeF_5 -Gruppe (Teflatgruppe) ist charakterisierbar als ein einzähliger, meist nichtverbrückender Ligand, mit großer Raumerfüllung und hoher Gruppenelektronegativität^[2]. In der Regel sind OTeF_5 -haltige Verbindungen flüchtige, nichtionische Molekülverbindungen mit übersichtlichen Koordinationsverhältnissen am Zentralatom.

1973 berichtete Seppelt^[3] über die Synthese von N-Trimethylsilylaminotellurpentafluorid und Amino-tellurpentafluorid. Beide Verbindungen wurden als Übertragungsmittel der Gruppe NHTeF_5 in zahlreichen Synthesen verwendet. So konnten mit Hauptgruppen- und mit den Übergangsgroupelementen V, Cr, Mo, W, Mn und Re^[4,5] Verbindungen mit Element- bzw. Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen hergestellt werden^[5-10]. Im Gegensatz zu der Anzahl der Verbindungen mit einem oder mehreren OTeF_5 -Liganden gibt es weit weniger Verbindungen, die einen NHTeF_5 -Liganden tragen.

Ein Ziel der Dissertation war es, Teflatverbindungen von Metallen auf ihr Verhalten gegenüber Xenon zu untersuchen. Die erste stabile Edelgasverbindung konnte 1962 mit „ XePtF_6 “^[11] von Bartlett vorgestellt werden. 1975 berichteten Perutz und Turner^[12] von der ersten Edelgaskoordination (Xenon, Krypton) an ein Übergangsmetall in matrixisolierten Verbindungen des Typs $(\text{CO})_5\text{M}\cdots\text{Xe}$ mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$. In den folgenden Jahren wurden in superkritischen Xe- und Kr-Lösungen kurzlebige Übergangszustände von Xe- oder Kr-Metall-Verbindungen beobachtet^[13]. Erste Hinweise auf die Existenz von Xe-Au bzw. Kr-Au-Verbindungen gab es durch den massenspektroskopischen Nachweis von Au-Xe^{+} ^[14] sowie durch den Beweis der Existenz von Ar-AuCl und Kr-AuCl durch Mikrowellenspektroskopie^[14a]. Mit $[\text{AuXe}_4^{2+}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-]_2$ stellte Seppelt et al.^[15] 2000 die erste stabile kovalente Metall-Edelgas Bindung vor. Im quadratisch-planaren Kation AuXe_4^{2+} wurden vier Au-Xe-Bindungen mit Bindungslängen von 272.8 und 275.0 pm bestimmt.

Besondere Aufmerksamkeit galt den Metallen Thallium, Gold, Platin, Iridium und Eisen. Die eingesetzten Metalle wurden so gewählt, dass eine Reihe von kovalenten Teflatverbindungen mit fallenden Ionenradien von Tl^{3+} bis Fe^{3+} entsteht. Dazu sollten $\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3$, $\text{Pt}(\text{OTeF}_5)_2$ und $\text{Ir}(\text{OTeF}_5)_3$ synthetisiert und kristallographisch charakterisiert werden. Anschließend war geplant, die neuen sowie die bereits bekannten

Verbindungen $\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3$ ^[16] und $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3$ ^[17] in flüssigem Xenon zu lösen und, wenn möglich, entstehende Koordinationsverbindungen kristallographisch und spektroskopisch zu charakterisieren.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Synthese von Hauptgruppenverbindungen mit dem Liganden NHTeF_5 und deren kristallographische und NMR-spektroskopische Charakterisierung. In Analogie zu den fünfwertigen OTeF_5 -haltigen Verbindungen $\text{E}(\text{OTeF}_5)_5$, mit $\text{E} = \text{As}$ ^[18], I ^[19] sollte versucht werden, $\text{E}(\text{NHTeF}_5)_5$ mit $\text{E} = \text{As}$, Sb , I zu synthetisieren. Geplant war auch, dreiwertige NHTeF_5 -haltige As-, Sb- und Bi-Verbindungen vom Typ $\text{E}(\text{NHTeF}_5)_3$ herzustellen. Verbindungen vom Typ $\text{X}_2\text{E}=\text{NHTeF}_5$ mit $\text{E} = \text{S}$, Se und $\text{X} = \text{Cl}$, F wurden bereits von Seppelt et al.^[5] vorgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit sollte versucht werden, ob $\text{X}_2\text{Te}=\text{NHTeF}_5$ mit $\text{X} = \text{Cl}$, F isolierbar ist. Die Möglichkeit einer Übertragung der NHTeF_5 -Gruppe auf XeF_2 schien einer genaueren Untersuchung wert zu sein.

Es konnte gezeigt werden, dass die Gruppenelektro negativität des OTeF_5 Liganden mit der von Fluor vergleichbar ist, je nach Bestimmungsmethode, sogar die Elektro negativität des Fluors übertreffen kann^[2,20]. Die hohe Gruppenelektro negativität von OTeF_5 lässt sich dadurch erklären, dass die fünf Fluoratome einen induktiven Effekt auf Tellur ausüben. Parallel dazu macht sich ein starker Elektronenabzug am Sauerstoff, in die d-Orbitale des Tellurs, bemerkbar, ebenfalls begünstigt durch die kontrahierende Wirkung der fünf Fluoratome auf diese Orbitale^[20]. Eine Frage stellt sich: Wie verhält es sich mit der Gruppenelektro negativität von NHTeF_5 im Vergleich zu Fluor und OTeF_5 ? Mit Hilfe der VSEPR-Theorie^[21] und durch NMR-Untersuchungen sollte diese Frage geklärt werden.