

## 2. Allgemeines

### 2.1 OTeF<sub>5</sub>- und NHTeF<sub>5</sub>-Liganden

Neben den Salzen der Alkalimetalle<sup>[22]</sup>, Ag<sup>[23]</sup> und Hg<sup>[24]</sup> existieren über 130 stabile kovalente OTeF<sub>5</sub>-Verbindungen<sup>[25]</sup>. Nahezu alle entstehen formal durch die Substitution von Fluor oder Chlor durch OTeF<sub>5</sub>. Als Gruppenübertragungsreagenz werden neben HOTeF<sub>5</sub>, Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>[26]</sup>, B(OTeF<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>[27]</sup> und ClOTeF<sub>5</sub><sup>[28]</sup> verwendet.

Die 1964 zufällig entdeckte HOTeF<sub>5</sub> bildet sich durch die Reaktion<sup>[1]</sup> von Orthotellursäure mit Fluorsulfonsäure.

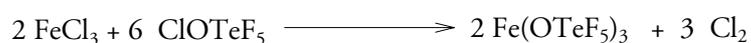


Auf Grund des induktiven Effekts von fünf Fluoratomen stellt HOTeF<sub>5</sub> eine starke Säure dar. Die Säurestärke liegt zwischen der von HCl und HNO<sub>3</sub><sup>[29]</sup>.

Durch die Reaktion von HOTeF<sub>5</sub> mit XeF<sub>2</sub> oder BCl<sub>3</sub> entstehen die Gruppenübertragungsreagenzien Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und B(OTeF<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Der Vorteil bei der Verwendung von B(OTeF<sub>5</sub>)<sub>3</sub> gegenüber HOTeF<sub>5</sub> in der Synthese von Teflatverbindungen besteht darin, dass leicht flüchtiges BF<sub>3</sub> entsteht, welches mühelos aus dem Produktgemisch entfernt werden kann.



Neben der Substitution von Fluor durch OTeF<sub>5</sub> kann der Teflat-Ligand auch durch eine Oxidationsreaktion eingeführt werden, so reagieren ClOTeF<sub>5</sub> und Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit FeCl<sub>3</sub> zu Fe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>[17]</sup> unter Bildung von Cl<sub>2</sub> bzw. Xe.



Der OTeF<sub>5</sub>-Ligand gleicht in seinen Eigenschaften einem sehr elektronegativen, aber großem Halogen. So sind kovalente Verbindungen stabil, die sonst nur mit Fluor gebildet werden können: Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub><sup>[30]</sup> und U(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub><sup>[31]</sup>.

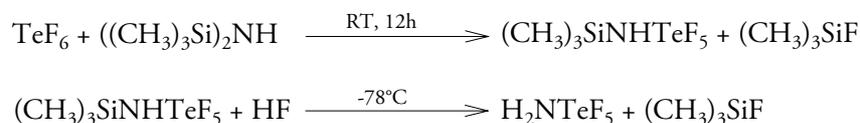
Die Teflatgruppe zeigt im Gegensatz zu Fluor eine noch geringere Neigung als Brückenligand zu wirken, eine Folge der Größe und schwachen intermolekularen Kräfte der Liganden. Nur in den Verbindungen [Au(OTeF<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>[16]</sup>, [AgOTeF<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[32]</sup> und [TlOTeF<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[33]</sup> konnten bisher verbrückende OTeF<sub>5</sub>-Liganden nachgewiesen werden. Kovalente Verbindungen wie Te(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub><sup>[34]</sup> sind in der Regel überraschend flüchtige Verbindungen, trotz eines Molekulargewichts von 1567 sublimiert die Verbindung bereits bei 110°C und schmilzt bei 242 °C.

Während eine Vielzahl der Verbindungen mit dem OTeF<sub>5</sub>-Liganden existieren, sind bisher nur wenige Verbindungen mit dem NHTeF<sub>5</sub>-Liganden nachgewiesen. Die Synthesemethoden der bekannten Verbindungen mit NHTeF<sub>5</sub>- bzw. NTeF<sub>5</sub>-Gruppen sind die Umsetzungen von den entsprechenden Fluorverbindungen mit N-Trimethylsilylaminotellurpentafluorid bzw. die der Chlorverbindungen mit Aminotellurpentafluorid<sup>[3]</sup>.

**Tab. 1:** Verbindungen der Hauptgruppenelemente mit dem Aminotellurpentafluorid-Liganden.

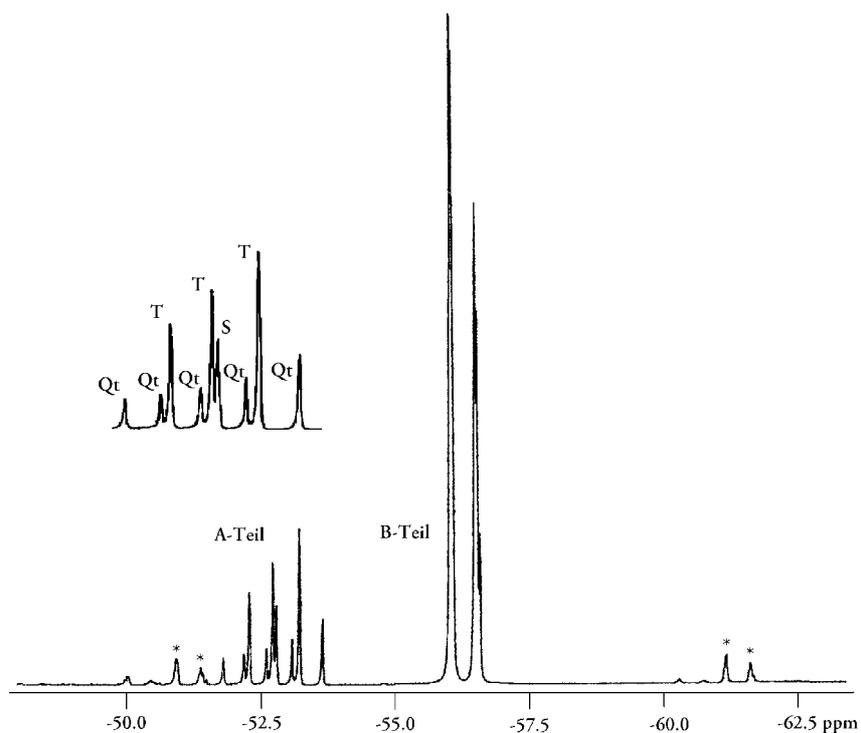
Gruppe 1	Gruppe 4	Gruppe 5	Gruppe 6	Gruppe 7
H <sub>2</sub> NTeF <sub>5</sub> <sup>[3]</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NTeF <sub>5</sub> <sup>[7]</sup>	F <sub>3</sub> P=NTeF <sub>5</sub> <sup>[5]</sup>	OS=NTeF <sub>5</sub> <sup>[5]</sup>	Cl <sub>2</sub> NTeF <sub>5</sub> <sup>[7,9]</sup>
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NTeF <sub>5</sub> <sup>[7]</sup>	Cl <sub>3</sub> P=NTeF <sub>5</sub> <sup>[5]</sup>	F <sub>5</sub> TeN=S=NTeF <sub>5</sub> <sup>[10]</sup>	CINHTeF <sub>5</sub> <sup>[7]</sup>
Cs[HNTeF <sub>5</sub> ] <sup>[3]</sup>	OCNTeF <sub>5</sub> <sup>[5,8]</sup>		F <sub>2</sub> S=NTeF <sub>5</sub> <sup>[5]</sup>	CF <sub>3</sub> (X)NTeF <sub>5</sub> <sup>[6]</sup>
Cs[N(CF <sub>3</sub> )TeF <sub>5</sub> ] <sup>[6]</sup>	CF <sub>3</sub> NHTeF <sub>5</sub> <sup>[6]</sup>	AsF <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> NTeF <sub>5</sub> <sup>[3]</sup>	F <sub>5</sub> SN(CF <sub>3</sub> )TeF <sub>5</sub> <sup>[6]</sup>	X=F, Cl, Br, I
	CF <sub>3</sub> (Cl)NTeF <sub>5</sub> <sup>[9]</sup>		O=F <sub>2</sub> S=NTeF <sub>5</sub> <sup>[5]</sup>	
	CF <sub>3</sub> NC(F)NHTeF <sub>5</sub> <sup>[6]</sup>		Cl <sub>2</sub> S=NTeF <sub>5</sub> <sup>[5]</sup>	
	F <sub>5</sub> TeNC(F)N(CF <sub>3</sub> )TeF <sub>5</sub> <sup>[6]</sup>			
	CH <sub>3</sub> C(O)N(CF <sub>3</sub> )TeF <sub>5</sub> <sup>[6]</sup>		F <sub>2</sub> Se=NTeF <sub>5</sub> <sup>[5]</sup>	
	CH <sub>3</sub> O(Cl)NTeF <sub>5</sub> <sup>[7]</sup>		Cl <sub>2</sub> Se=NTeF <sub>5</sub> <sup>[5]</sup>	
	CH <sub>3</sub> OC(O)NTeF <sub>5</sub> <sup>[7]</sup>			
	X <sub>2</sub> C=NTeF <sub>5</sub> <sup>[6]</sup> X=F,Cl			
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiNHTeF <sub>5</sub> <sup>[3]</sup>			
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiNCITeF <sub>5</sub> <sup>[7]</sup>			

Durch Umsetzen von Tellurhexafluorid mit Hexamethyldisilazan erhält man  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$ .  $\text{H}_2\text{NHTeF}_5$  entsteht durch anschließende äquimolare Zugabe von wasserfreier  $\text{HF}^{[3]}$ .



Alle auf diese Weise synthetisierten Substanzen sind hygroskopisch und flüchtig. Eine Ausnahme stellt die Verbindung  $\text{Cs}[\text{HNTeF}_5]^{[3]}$  dar. In Tabelle 1 sind alle bekannten Hauptgruppenelement-Derivate aufgeführt.

In der Chemie der  $\text{OTeF}_5^-$ - und  $\text{NHTeF}_5$ -Liganden ist die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie das wichtigste Mittel zur Strukturanalyse, da die chemischen Verschiebungen der resultierenden  $\text{AB}_4$ -Spektren stark von der Natur des Rests abhängig sind. Ein  $\text{AB}_4$ -Spektrum ist durch zwei Signalgruppen mit einem erwarteten Intensitätsverhältnis von 1:4 gekennzeichnet (Abb.1). Nach theoretischen und experimentellen Studien<sup>[35,36]</sup> besteht die Signalgruppe des  $\text{F}_{\text{ax}}$  aus 9 Linien (A-Teil) und die des  $\text{F}_{\text{eq}}$  aus zwei Gruppen von je 6 Linien (B-Teil).



**Abb. 1:**  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum (RT) von  $\text{ClOTeF}_5$ , mit \* gekennzeichnete Signale können  $^{125}\text{Te}$ -Satelliten zugeordnet werden.

Nach der Methode von Harris und Packer<sup>[36]</sup> können diese Spektren wie folgt beschrieben und ausgewertet werden: Im Zentrum des A-Teils liegt ein Singulett (S) umgeben von einem Triplett (T) und einem Quintett (Qt). Der B-Teil besteht aus zwei Peakgruppen, die je aus einem Dublett (D) und einem Quartett (Q) bestehen. Das Zentrum dieser Signalgruppe liegt zwischen beiden der den A-Teil zugewandten Dublett-Linie einer jeden Peakgruppe. Die Kopplungskonstante  $J_{AB}$  ergibt sich in dreifacher Größe aus der gesamten Triplettaufspaltung des A-Teils vermindert um die Dublettaufspaltung des B-Teils. Zusätzlich werden stets  $^{125}\text{Te}$ -Satelliten mit einer Kopplungskonstante von ca. 3500 Hz und sehr schwache  $^{123}\text{Te}$ -Satelliten beobachtet.

Die Erscheinung des Spektrums hängt allein vom Verhältnis der Kopplungskonstante  $J_{AB}$  zur Differenz der chemischen Verschiebungen der koppelnden Kerne ab (in Hz). Ist das Verhältnis klein, resultiert ein Spektrum, in dem die einzelnen Linien zusammenfallen. Somit reduziert sich das Aussehen des  $\text{AB}_4$ -Spektrums auf ein Quintett und ein Dublett. In Abbildung 1 ist die Feinstruktur im Quintett des A-Teils gut zu erkennen.

## 2.2 Wege zur Einführung von Xenon in Verbindungen

Um Xenon in Verbindungen einzuführen, stehen verschiedene Wege zu Verfügung. Neben der klassischen Substitutionsreaktion z.B.



kann Xenon auch elementar eingesetzt werden. Von erfolgreichen Synthesen durch extreme Arbeitsmethoden wie die Xenon-Matrixisolation<sup>[12]</sup> oder den Untersuchungen im superkritischen Medium<sup>[13]</sup> wurde bereits berichtet. Demgegenüber steht das Arbeiten in Supersäuren unter Xenon-Druck<sup>[15]</sup>, erfolgreich demonstriert bei der Synthese von  $[\text{AuXe}_4^{2+}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-]_2$ <sup>[15]</sup> in  $\text{HF}/\text{SbF}_5$ , oder das Arbeiten in flüssigem Xenon<sup>[37]</sup>. Diese milde Methode, relativ zum Arbeiten in Supersäuren, wurde von uns gewählt.

Die Lösungseigenschaften von Xenon für Organometallverbindungen sind vergleichbar mit denen von Kohlenwasserstoffen wie Heptan bei gleichen Temperaturen<sup>[38]</sup>. Die physikalischen Daten der Edelgase sind in Tabelle 2 aufgezeigt.

**Tab. 2:** Physikalische Daten der Edelgase<sup>[39]</sup>

Element	Schmelzpunkt bei 1 atm (°C)	Siedepunkt bei 1 atm (K)	Kritische Temperatur (°C)	Kritischer Druck (atm)
Helium		-268.935	-267.85	2.3
Neon	-248.606	-246.08	-228.75	26.2
Argon	-189.37	-185.88	-122.25	48.3
Krypton	-157.20	-153.35	-63.75	54.3
Xenon	-111.1	-107.1	16.55	57.6
Radon	-71.1	-61.8	105.05	62.0

Der Temperaturbereich, in dem die Edelgase bei 1atm in flüssiger Form vorliegen, ist extrem klein. Wird aber der Druck über dem flüssigen Edelgas erhöht, vergrößert sich der Temperaturbereich deutlich, z.B. ist Xenon bei 22 atm im Bereich von -111°C bis -25°C flüssig<sup>[38]</sup>.