

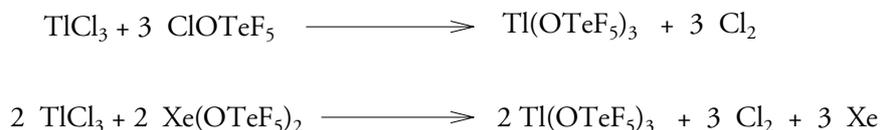
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Verbindungen mit Pentafluorotellur(VI)-Liganden

3.1.1 Thalliumtris(pentafluorotellurat(VI))

3.1.1.1 Synthese von $\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3$

$\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3$ entsteht durch die Reaktion von Thalliumtrichlorid mit Chlorpentafluorotellurat(VI), alternativ kann auch Xenonbis(pentafluorotellurat(VI)) verwendet werden.



Die Reaktion setzt bereits bei -20°C , im Falle der Umsetzung mit $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ bereits bei -60°C , ein und wird durch einen Überschuss an ClOTeF_5 vervollständigt. Die Thalliumverbindung fällt als ein feinkristallines, hydrolyseempfindliches, farbloses Pulver an, welches in SO_2ClF umkristallisiert werden kann. Durch langsames Abkühlen von -20°C auf -78°C konnten plättchenförmige farblose Kristalle erhalten werden.

Die ^{19}F -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung zeigt ein typisches AB_4 -Spektrum. Die chemische Verschiebung für den A-Teil von $\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3$ beträgt -53.08 ppm, für den B-Teil -57.45 ppm. Die Kopplungskonstante J_{AB} wurde mit 170.7 Hz bestimmt.

Mit $\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3$ konnte die erste kovalente Teflatverbindung des dreiwertigen Thalliums hergestellt werden, vom einwertigen Thallium existiert, die von Strauss 1986 vorgestellte, durch Reaktion von TlF mit HOTeF_5 hergestellte, ionische Verbindung $[\text{TlOTeF}_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]_2$ ^[33].

3.1.1.2 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 2 \text{SO}_2\text{ClF}_2]$

Die Kristallstrukturanalyse der Kristalle ergab, dass $\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3$ als Dimer vorliegt. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 958.9(6)$ pm, $b = 1016.1(4)$ pm, $c = 1225.4(7)$ pm und den Winkeln $\alpha = \beta = \gamma = 97.18(4)^\circ$.

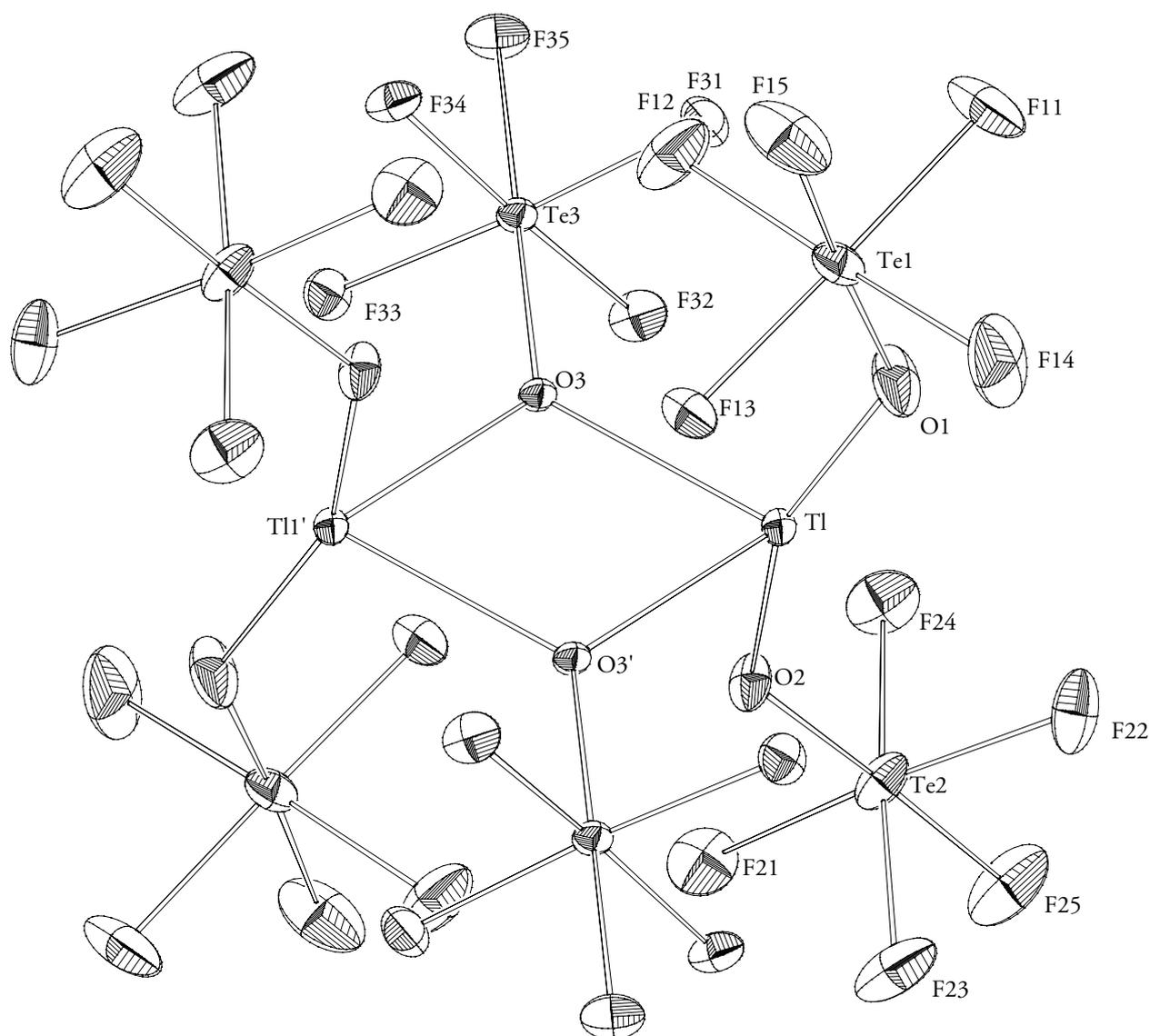


Abb. 3: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3]_2$. Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: $-x, -y+1, -z$.

Pro Elementarzelle sind zwei Formeleinheiten $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 2 \text{SO}_2\text{ClF}]_2$ enthalten. Die Struktur ist zentrosymmetrisch und besteht aus einem ebenen Thallium-Sauerstoff-Vierring, wobei die Sauerstoffatome von zwei Teflatgruppen stammen.

Als Brückenatom wird Sauerstoff angenommen, obwohl die sehr ähnliche Elektronendichteverteilung von Sauerstoff und Fluor eine Zuordnung auf kristallographischem Weg nicht zulässt. Da für die verbrückenden OTeF_5 -Gruppen keine stärkere Abweichung von der typischen, nahezu regulären, oktaedrischen Umgebung um Tellur gefunden wurde, ist davon auszugehen, dass die Brückenatome Sauerstoff sind (Tabelle 2). Die zwei koordinierten SO_2ClF Moleküle pro Thallium wurden aufgrund einer Fehlordnung übersichtshalber in Abbildung 2 nicht dargestellt.

Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 2 \text{SO}_2\text{ClF}]_2$.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Tl-O1	201.4(4)	O1-Tl-O2	158.38(1)
Tl-O2	201.8(4)	O2-Tl-O3'	89.77(1)
Tl-O3'	228.9(3)	O1-Tl-O3	106.54(1)
Tl-O3	230.7(3)	O4-Tl-O6	91.40(1)
Tl-O4	254.0(4)	O3'-Tl-O3	72.65(1)
Tl-O6	254.1(5)	Tl'-O3-Tl	107.35(1)
Te1-O1	181.1(5)	Te1-O1-Tl	136.1(3)
Te2-O2	182.1(4)	Te2-O2-Tl	136.6(2)
Te3-O3	184.5(3)	Te3-O3-Tl	126.20(1)
Te1-F ^[a]	181.6	O1-Te1-F _{eq} ^[a]	91.95
Te2-F ^[a]	182.2	O1-Te1-F _{ax}	177.2(2)
Te3-F ^[a]	182.9	O2-Te2-F _{eq} ^[a]	90.54
		O2-Te2-F _{ax}	178.0(2)
		O3-Te3-F _{eq} ^[a]	92.03
		O3-Te3-F _{ax}	178.49(1)

^[a] Mittelwert

Jedes Thalliumatom ist verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. In Abbildung 3 ist zu erkennen, dass jeweils zwei Sauerstoffatome von den verbrückenden (O3 und O3') und endständigen Teflatgruppen (O1 und O2) stammen. Die zwei verbleibenden Sauerstoffatome (O4 und O6) werden von jeweils einem Sulfurylchloridfluorid zur Verfügung gestellt. $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3]_2$ bildet zwei über Kanten verknüpfte verzerrte Oktaeder. Die Verzerrung kommt zustande, da bei kleinen Ringen (4-Ringen) erzwungene Winkelabweichungen auftreten (Abb. 3).

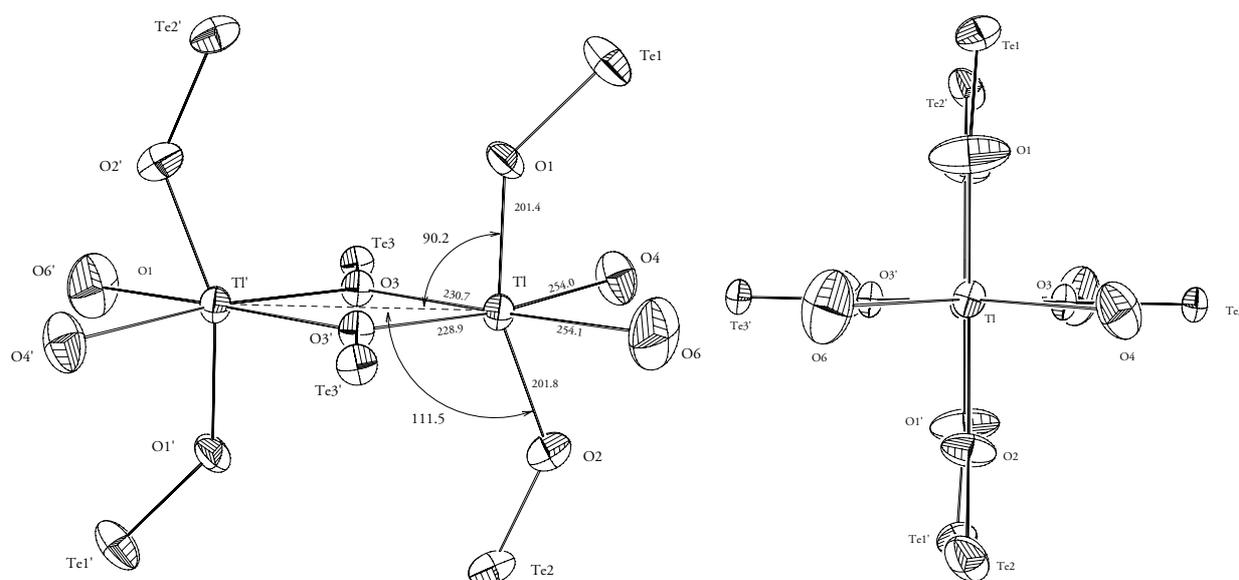


Abb. 3: ORTEP-Darstellung der Frontal- und Seitenansicht von $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3]_2$. Gezeigt ist der Tl-O-Vierring, sowie die verzerrte oktaedrische Umgebung der Thalliumatome. Übersichtshalber wurden die fünf Fluoratome um Tellur weggelassen. Werte für die Bindungswinkel in $[\circ]$ und Bindungslängen in [pm].

Die beiden Oktaeder der verbrückenden OTeF_5 -Gruppen liegen in der Ebene des Thallium-Sauerstoff-Vierrings. Die verbleibenden vier OTeF_5 -Oktaeder sind paarweise ober- und unterhalb der Ringebene angeordnet (Abb. 3).

Die Abstände der verschiedenen Thallium-Sauerstoff-Bindungen variieren stark. Die Tl-O Abstände der endständigen OTeF_5 -Gruppen betragen 201.4 und 201.8 pm, die der verbrückenden 230.7 bzw. 228.9 pm und zwischen Thallium und dem Sauerstoffatom der SO_2ClF -Moleküle 254.0 und 254.1 pm (Abb. 4). In vergleichbaren oktaedrisch von Sauerstoff umgebenen Thallium(III)-Verbindungen betragen die Tl-O Abstände 224 pm ($\text{Cs}[\text{Tl}(\text{OH}_2)_2(\text{SO}_4)_2]$ ^[40], 222 pm ($\text{TlOHSO}_4 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$)^[41] und 227 pm

(Tl_2O_3)^[42]. Die verlängerten Tl-O-Abstände im Ring sind eine Konsequenz der höheren Koordinationszahl (3 statt 2) an den Brücken-O-Atomen.

Der Winkel $\text{Tl}'\text{-Tl-O2}$ beträgt 111.5° im Gegensatz zu $\text{Tl}'\text{-Tl-O1}$ mit 90.12° . Die Bindung Tl-O2 weicht damit um 21° nach außen von der oktaedrischen Struktur ab. Der Grund für diese Abweichung liegt in der sterischen Hinderung der OTeF_5 -Oktaeder untereinander auf einer Seite des Ringes und in der vom Ring aufgezwungenen Winkelabweichung (Abb. 3). Die dimeren Moleküle sind entlang der a-Achse gestapelt (Abb. 4).

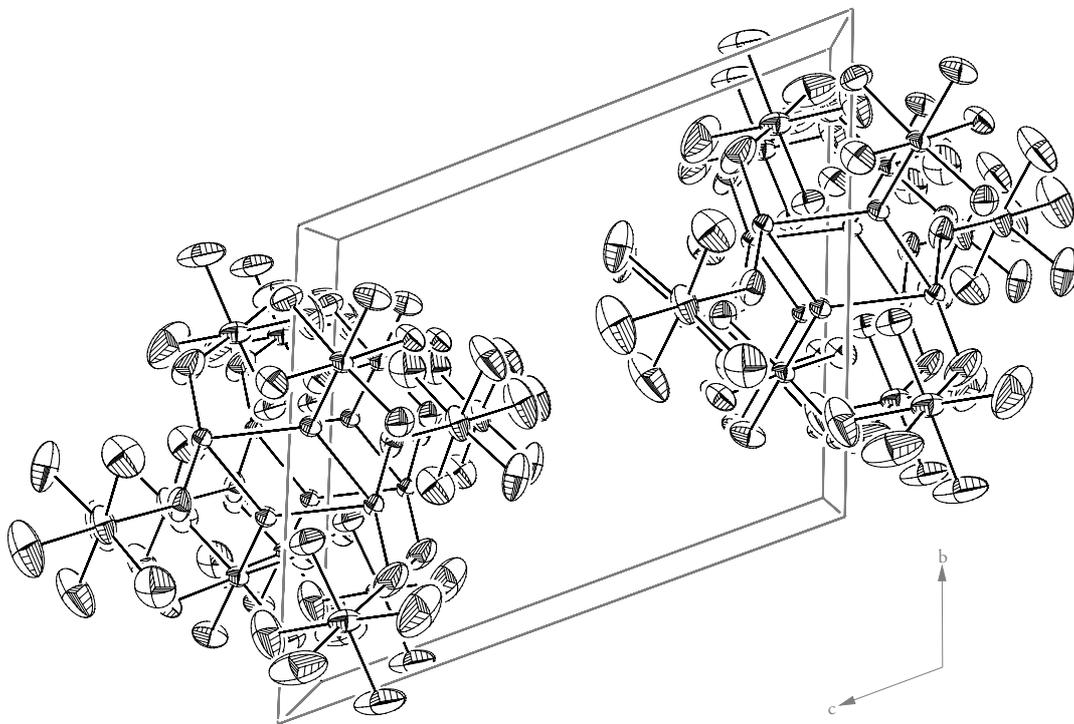


Abb. 4: ORTEP-Darstellung von $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3]_2$ in einer Projektion entlang der a-Achse. Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.1.1.3 Vergleich von $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 2 \text{SO}_2\text{ClF}]_2$ mit anderen dimeren OTeF_5 -Verbindungen

Neben $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 2 \text{SO}_2\text{ClF}]_2$ wurde erst bei drei weiteren Verbindungen eine verbrückende Teflatgruppe nachgewiesen. Gemeinsam ist allen Verbindungen der Metall-Sauerstoff-Vierring, wobei hier der Sauerstoff von den OTeF_5 -Gruppen zur Verfügung gestellt wird.

In Tabelle 3 sind die vier Verbindungen gegenübergestellt. Im Goldtrispentafluorotellurat(VI)^[16], 1985 von Seppelt et al. synthetisiert und kristallographisch untersucht, ist jedes Goldatom annähernd planar von vier Sauerstoffatomen aus zwei verbrückenden und zwei endständigen OTeF_5 -Liganden koordiniert. Wie bei $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 2 \text{SO}_2\text{ClF}]_2$ sind die Metall-Sauerstoffabstände der verbrückenden Teflatgruppen in $[\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3]_2$ größer als die der endständigen Gruppen.

Strauss und Mitarbeiter konnten in den Jahren 1985 und 1986 die Verbindungen $[\text{AgOTeF}_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]_2$ ^[32] und $[\text{TlOTeF}_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]_2$ ^[33] untersuchen. In beiden Verbindungen ist die Koordinationssphäre um jedes Thalliumatom pseudotetraedrisch, bestehend aus den zwei Sauerstoffatomen der verbrückenden OTeF_5 -Gruppen und zwei η^6 -gebundenen Toluol-Molekülen.

Tab. 3: Gegenüberstellung der Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] der bisher bekannten dimeren Verbindungen mit verbrückenden OTeF_5 -Liganden.

Verbindung	Bindungslängen		Bindungswinkel	
	verbrückend X-O	endständig X-O	O-X-O	X-O-X
$[\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3]_2$ ^[16]	223(4)	178(4)	75(1)	101(2)
	229(4)	182(3)		
$[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 2 \text{SO}_2\text{ClF}]_2$	230.8(4)	201.4(5)	72.58(2)	107.42(2)
	228.7(4)	201.8(5)		
$[\text{AgOTeF}_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]_2$ ^[32]	236.8(3)		78.6(1)	101.4
	239.6(3)			
$[\text{TlOTeF}_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]_2$ ^[33]	269(1)		68.5(3)	111.4
	272(1)		68.6(3)	111.5

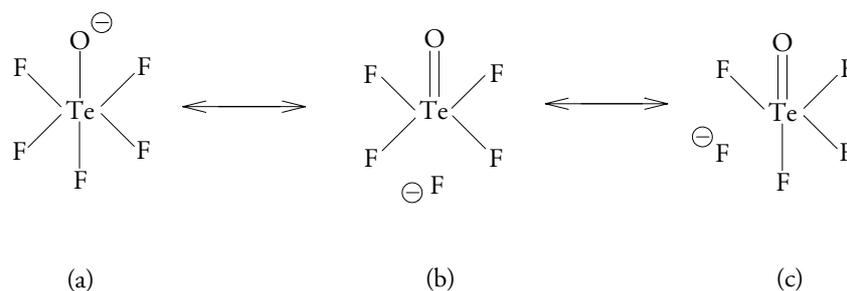
Die Metall-Sauerstoffabstände in den Ringen sind bei den Ag(I)- und Tl(I)-Verbindungen viel größer als bei den kovalenten Gold- und Tl(III)-Verbindungen. Dies spiegelt den von Strauss^[32,33] nachgewiesenen ionischen Charakter der Ag(I)- bzw. Tl(I)-Sauerstoff-Bindungen wider. $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 2 \text{SO}_2\text{ClF}]_2$ kann daher als eine kovalente Verbindung klassifiziert werden.

In Tabelle 4 sind die ^{19}F -NMR chemischen Verschiebungen (δ_A) und die Te-O Abstände der dimeren Teflatverbindungen zusammengestellt.

Tab. 4: Vergleich der Te-O-Bindungslängen [pm] und der ^{19}F -NMR chemischen Verschiebungen [ppm] von dimeren XOTeF_5 -Verbindungen.

Verbindung	Te-O	δ_A
$[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3]_2$	183.1	-53.1
$[\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3]_2$ ^[16]	191(2)	-44.6
$[\text{TlOTeF}_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]_2$ ^[34]	177.4(8)	-23.5
$[\text{AgOTeF}_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]_2$ ^[33]	178.9(3)	-30.8

Die beiden Verbindungen mit ionischen Charakter zeigen, im Gegensatz zu den kovalenten Verbindungen, eine Tieffeld-Verschiebung von δ_A und eine Verkürzung der Te-O-Bindungen. Beides kann durch eine Ladungsverteilung im Anion OTeF_5^- begründet werden.



Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zeigten, dass der Grenzform (b) hohes Gewicht zugemessen werden muss. Die gegenseitige Beeinflussung trans-ständiger Atome in oktaedrisch gebauten Verbindungen lässt sich so erklären: Hauptsächlich bewirken die T_{1u} -Molekülorbitale die Bindung, somit die p-Orbitale des Zentralatoms. Daher sind die trans-ständigen Atome am selben p-Orbital beteiligt. Dieser Transeffekt macht sich in den ^{19}F -NMR-Spektren bemerkbar. Die Signale der axialen Fluoratome

(δ_A) sind in den ionischen Verbindungen beträchtlich, im Gegensatz zu den kovalenten Verbindungen, zum tieferen Feld verschoben.

3.1.1.4 Umsetzung von $\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3$ mit Xenon

Um das Verhalten von $\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3$ gegenüber Xenon zu untersuchen, wird TlCl_3 mit ClOTeF_5 , wie bereits beschrieben, in einer 8 mm Glasampulle umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wird alles Flüchtige abgezogen, es bleibt ein farbloser Feststoff zurück. An der Vakuumapparatur wird auf den Festkörper, bei -196°C , Xenon aufkondensiert und die Glasampulle abgeschmolzen. Die Probe wird sehr langsam auf 0°C gebracht, hierbei herrschen 55 bar Druck in der Glasampulle. Beim anschließenden langsamen Abkühlen auf -78°C wurde keine Kristallbildung beobachtet. Die Raman spektroskopische Untersuchung des so hergestellten $\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3$ zeigte, dass noch Lösungsmittel-Moleküle im Festkörper enthalten waren. Xenon konnte sich daher nicht an das Thallium anlagern, da der Sauerstoff im SO_2ClF als stärkere Base die möglichen Koordinationsstellen am Thallium blockiert.

Die Versuche TlCl_3 mit ClOTeF_5 direkt in Xenon durchzuführen, scheiterten am exothermen Reaktionsverlauf. Der alternative Syntheseweg zur Herstellung von $\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3$, die Umsetzung von TlCl_3 mit $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$, konnte in Xenon bei -60°C erfolgreich durchgeführt werden. Durch langsames Abkühlen von -50°C auf -78°C entstanden farblose Kristalle. Bei der Präparation der Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurde eine anfängliche Gasentwicklung beobachtet, was für einen Einbau von Xenon in den Festkörper sprach. Nach kurzer Zeit stoppte die Gasentwicklung, und eine Röntgenstrukturanalyse konnte durchgeführt werden. Der erhaltene schlechte Datensatz ließ keine Interpretation der Struktur zu.

3.1.2 Umsetzung von Goldtrispentafluorotellurat(VI) mit Xenon

Als nächstes wurde $\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3$ auf sein Verhalten in flüssigem Xenon untersucht. $\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3$ wird, nach Seppelt et al.^[16], durch die Reaktion von AuF_3 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ bei 60°C hergestellt. Die Reaktion ist nach sechs Tagen beendet. In einer 8 mm Glasampulle wurde im Handschuhkasten $\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3$ eingefüllt, an der Vakuumapparatur Xenon bei -196°C aufkondensiert und die Ampulle abgeschmolzen. Durch langsames Erwärmen auf 0°C und anschließendes Abkühlen auf -78°C bildeten sich keine Kristalle. $\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3$ liegt als Dimer vor^[16], die Basizität von Xenon reicht nicht aus, um mit der Basizität des

Sauerstoffs der verbrückenden Teflatgruppe zu konkurrieren, somit ist Xenon nicht in der Lage $[\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3]_2$ zu lösen bzw. an Au zu koordinieren.

3.1.3 Versuche zur Darstellung von Platinbispentafluorotellurat(VI)

Im Gegensatz zu $\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3$ existiert die Verbindung $\text{Pt}(\text{OTeF}_5)_2$ in der benötigten Form noch nicht. Mit $\text{Pt}(\text{OTeF}_5)_2(\text{NBD})^{[43]}$ (NBD = Norbornadienyl) und $\text{Pt}(\text{OTeF}_5)_2(\text{PEt}_3)^{[44]}$ sind bereits zwei Pt(II)-Verbindungen mit Teflatgruppen bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit sollte versucht werden, $\text{Pt}(\text{OTeF}_5)_2$ ohne Norbornadienyl- oder Triethylphosphin-Liganden herzustellen, da die großen Liganden eine mögliche Koordination von Xe am Platin verhindern würden. Die bekannten Verbindungen entstehen durch die Reaktion von $\text{PtCl}_2(\text{NBD})$ und $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)$ mit HOTeF_5 bzw. $[\text{AgOTeF}_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]_2$.

Die Umsetzungen von PtCl_2 mit ClOTeF_5 ohne Lösungsmittel, alternativ mit $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ in Acetonitril oder Propionitril bei Raumtemperatur, führten zu keiner Reaktion. Bei höheren Temperaturen führten sie zur Bildung von 1-Pentafluorotellurat(VI)ethylenimin und 1-Pentafluorotellurat(VI)propylenimin.

3.1.4 1-Pentafluorotellurat(VI)ethylenimin und 1-Pentafluorotellurat(VI)propylenimin

3.1.4.1 Synthese von $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$

Zwischen PtCl_2 , suspendiert in CH_3CN , und einem Überschuss an ClOTeF_5 findet bei Raumtemperatur keine Reaktion statt. Wird aber der Ansatz 3 Stunden auf mindestens 40°C erwärmt, ist ein Farbumschlag der Lösung von zartgelb nach gelb zu beobachten. Diese gelbe Lösung wird vom Niederschlag abdekantiert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand der Lösung wird in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ aufgenommen und durch langsames Abkühlen auf -78°C erhält man farblose Nadeln. Die Röntgenstrukturanalyse der Kristalle zeigte, dass im 1:1 Verhältnis $\text{CH}_3\text{C}(\text{=NH})\text{OTeF}_5$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{=NH})\text{OTeF}_5$ synthetisiert wurde. Im gemeinsamen ^{19}F -NMR-Spektrum beider Imine ist eine AB_4 -Signalgruppe zu sehen, mit $\delta_{\text{A}} = -32.76$ ppm, $\delta_{\text{B}} = -43.15$ ppm.

Wie ist die Bildung der Imine zu erklären? Wie geplant, ist offenbar $\text{Pt}(\text{OTeF}_5)_2$, stabilisiert durch CH_3CN , entstanden. Durch das Abziehen des Lösungsmittels wurde die Verbindung destabilisiert, die so

freigesetzten OTeF_5 -Anionen greifen nukleophil die Kohlenstoffatome der Nitril-Gruppen im noch vorhandenen Acetonitril und aufkondensierten Propionitril an, es resultieren so beide Imine.



Die Protonen im Reaktionsansatz stammen wahrscheinlich aus der Präparation des PtCl_2 . Um PtCl_2 herzustellen wurde eine salzsaure Lösung von $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ eingedampft und wiederholt längere Zeit über 100°C im Vakuum erwärmt, um HCl zu vertreiben^[50].

Unterstützt wurde dieser Erklärungsansatz zur Bildung der Imine dadurch, dass beim Versuch ClOTeF_5 mit CH_3CN und HCl bei 40°C umzusetzen keine Bildung eines Imins beobachtet wurde.

3.1.4.2 Kristallstrukturanalyse des Cokristallisat von $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}1\ 2/c$. Die Röntgenstrukturanalyse der farblosen Nadeln zeigte, dass pro Elementarzelle vier Formeleinheiten enthalten sind (Abb. 5).

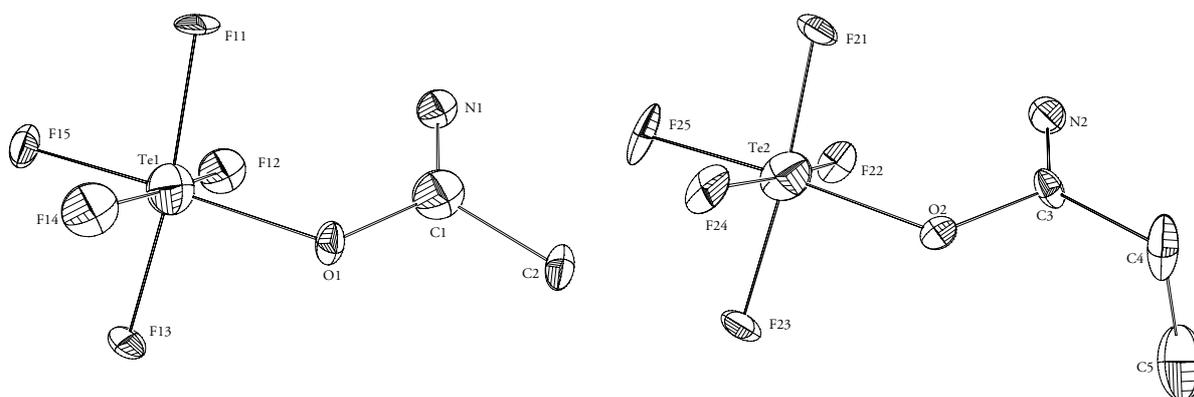


Abb. 5: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$. Die Gitterkonstanten betragen $a = 1529.4(4)$ pm, $b = 524.66(8)$ pm, $c = 1765.7(3)$ pm sowie $\beta = 97.25(1)^\circ$. Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In den OTeF_5 -Oktaedern ist das Telluratom leicht verzerrt von den fünf Fluoratomen und einem Sauerstoffatom umgeben. Die Bindungsabstände zwischen Tellur und den Fluoratomen sind in der Gruppe im Durchschnitt 183 pm lang (Tab. 5). Sie entsprechen den Bindungslängen in ähnlichen Verbindungen wie $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 2 \text{SO}_2\text{ClF}]_2$ (181 pm) oder $[\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 3 \text{SO}_2\text{ClF}]$ (181 pm)^[17].

Einzig die Abstände zwischen Tellur und Sauerstoff sind mit 191.6 bzw. 193.0 pm deutlich länger als in $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 2 \text{SO}_2\text{ClF}]_2$ (183 pm) oder in $[\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 3 \text{SO}_2\text{ClF}]$ (184 pm)^[17]. Die Abstände entsprechen dem Wert von 191 pm in $\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3$ ^[16] und dem Mittelwert von 191 pm der Te-O Abstände in der monoklinen Modifikation von $\text{Te}(\text{OH})_6$ ^[45].

Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$.

$\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$	
Te1-O1	191.6(8)	Te2-O2	193.0(8)
Te1-F ^[a]	182.6	Te1-F ^[a]	183.3
O1-C1	136.2(1)	O2-C3	140.7(2)
N1-C1	119.9(2)	N2-C3	118.2(2)
C1-C2	151.9(2)	C3-C4	145.9(2)
		C4-C5	147(3)
C1-O1-Te1	124.4(8)	C3-O3-Te2	123.5(8)
O1-C1-C2	115.4(1)	O2-C3-C4	114.9(1)
N1-C1-O1	121.8(1)	N2-C3-O2	119.8(1)
N1-C1-C2	122.8(1)	N2-C3-C4	125.1(1)
		C5-C4-C3	116.9(1)

^[a] Mittelwert

Die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungsabstände in beiden Molekülen betragen 119.9 pm und 118.2 pm. Die Werte liegen damit zwischen den Werten für eine C-N-Dreifachbindung (Cyanwasserstoff) mit 115.6 pm^[46] und einer Doppelbindung (Methylenimin) mit 127 pm^[47]. Der Kohlenstoff-Kohlenstoff-

Bindungsabstand in 1-Pentafluorotellurat(VI)ethylenimin (Tab. 5) entspricht mit 151.9 pm dem Wert von 150 pm einer $C(sp^3)$ - $C(sp^2)$ -Einfachbindung^[48].

Dagegen betragen im 1-Pentafluorotellurat(VI)propylenimin die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände 145.9 und 147 pm. Sie sind damit um 6 pm kürzer als im $CH_3C(NH)OTeF_5$. Bei einer überwiegend senkrecht zur Bindungsrichtung erfolgenden pendelartigen Schwingung des Restes C_2H_5 in $C_2H_5C(NH)OTeF_5$, erscheint im Mittel die Elektronendichte „bananenartig“ im Raum verteilt zu sein. Die scheinbare Verkürzung der Bindungslängen liegt daher an den resultierenden Schwingungsellipsoiden, deren Mittelpunktslagen auf den Bindungspartner hin verschoben sind.

In Schichten parallel zu *a* sind die beiden Imine alternierend im Kristall angeordnet, die $OTeF_5$ -Oktaeder sind wiederum in der Reihenfolge $ABA'B'$ parallel zu *c* gestapelt (Abb. 6).

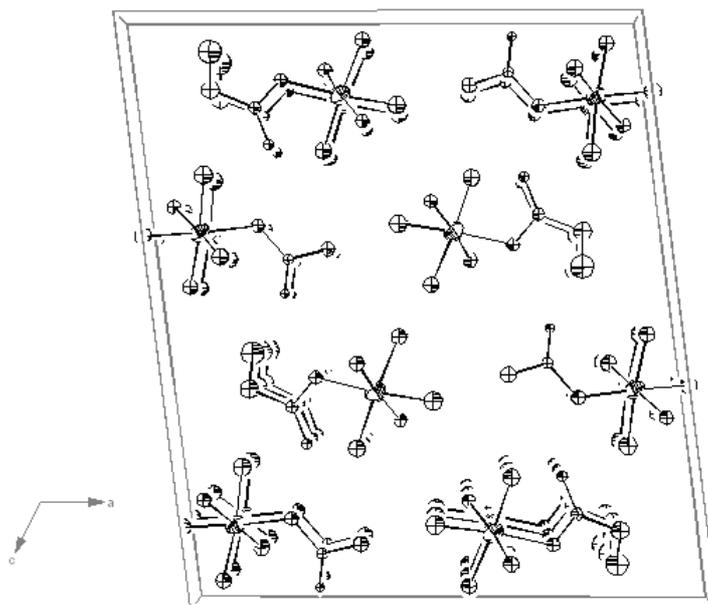


Abb. 6: ORTEP-Darstellung eines Ausschnittes aus der Struktur von $CH_3C(NH)OTeF_5$ und $C_2H_5C(NH)OTeF_5$. Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.1.6 Versuche zur Darstellung von Iridiumtris(pentafluorotellurat)(VI)

Neben $\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3$ und $\text{Pt}(\text{OTeF}_5)_2$ sollte $\text{Ir}(\text{OTeF}_5)_3$ hergestellt und mit Xenon umgesetzt werden. In Analogie zu der Synthese von $\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3$ wurde IrCl_3 mit einem Überschuss an ClOTeF_5 versetzt. Die Reaktion verläuft unter heftiger Gasentwicklung und Trübung der Lösung. Das Produkt ist ein unlöslicher, grüner Feststoff. Die Untersuchung des entstandenen Niederschlags ergab keinen klaren Aufschluss über die Art des Produktes. Dieser Versuch und weitere wie z.B. die Umsetzung von IrCl_3 mit $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$, IrF_6 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ oder IrF_6 mit HOTeF_5 führten immer wieder zu ähnlich gefärbten, unlöslichen Feststoffen. Es ist daher anzunehmen, dass eine Übertragung der Teflatgruppe auf Iridium auf diese Weise nicht möglich ist.

3.1.6 Eisentris(pentafluorotellurat)(VI)

Die Synthese von $[\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 3 \text{SO}_2\text{ClF}]$ wurde bereits von Seppelt 1991^[17] beschrieben. Die solvatfreie Verbindung ist extrem koordinativ ungesättigt. Bisher war es nur möglich, Kristalle mit Sulfurylchloridfluorid zu untersuchen. Es sollte nun geprüft werden, ob mit anderen Donatoren, z.B. SO_2 und Xenon, eine Komplexierung der freien Koordinationsstellen möglich ist.

3.1.6.1 Synthese von $[\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 3 \text{SO}_2]$

Frisch hergestelltes Eisentrichlorid wird mit Chlorpentafluorotellurat(VI) umgesetzt:



Nach dem Abpumpen des Lösungsmittels SO_2ClF und des entstandenen Chlors erhält man das Produkt als farbloses, temperatur- und hydrolyseempfindliches Pulver. Nach dem Aufkondensieren von Schwefeldioxid und langsamen Abkühlen von -35°C auf -78°C kristallisiert die Eisenverbindung in feinen rosafarbenen Nadeln aus.

3.1.6.2 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 3 \text{SO}_2]$

$[\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 3 \text{SO}_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, pro Elementarzelle sind 8 Formeleinheiten enthalten.

Die ermittelte Molekülstruktur zeigt Abbildung 7. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 6 zu finden. Das Eisen liegt in verzerrt oktaedrischer Sauerstoffkoordination mit drei längeren und drei kürzeren Abständen vor.

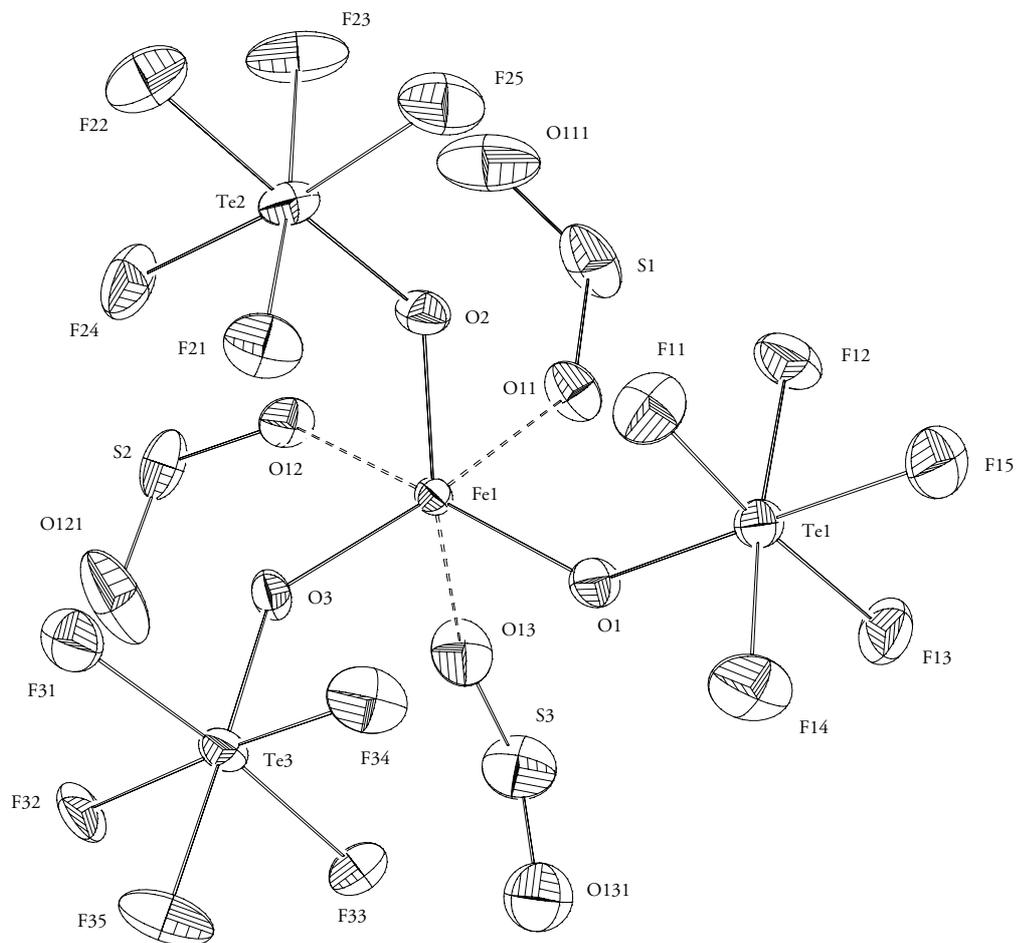


Abb. 7: ORTEP -Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 3 \text{SO}_2]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Gitterkonstanten betragen $a = 1629.6(4)$ pm, $b = 1528.4(4)$ pm, $c = 1632.9(3)$ pm und $\beta = 106.13(2)^\circ$.

Die Abstände zu den Sauerstoffatomen des SO₂ betragen 216 bis 219 pm. Die Schwäche des SO₂ als Solvatmolekül kann man durch den Vergleich der Schwefel-Sauerstoff-Abstände abschätzen. Bei zwei Molekülen sind die Abstände des koordinierten Sauerstoffs zum Schwefel um 4 pm länger, als die des unkoordinierten Sauerstoffs, beim dritten Liganden differieren die Abstände überhaupt nicht. Dagegen unterscheiden sich im von Seppelt vorgestelltem [Fe(OTeF₅)₃ · 3 SO₂ClF] die Schwefel-Sauerstoff-Bindungsabstände zwischen koordiniertem und unkoordiniertem Sauerstoff nur um 2 pm. Alle drei Solvatmoleküle sind gleich schwach gebunden. Daraus folgt, dass SO₂ stärker an Fe(OTeF₅)₃ koordiniert ist als SO₂ClF.

Tab. 6: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von [Fe(OTeF₅)₃·3 SO₂] und [Fe(OTeF₅)₃·3 SO₂ClF]^[17].

[Fe(OTeF ₅) ₃ ·3 SO ₂]				[Fe(OTeF ₅) ₃ ·3 SO ₂ ClF]			
Bindungslängen		Bindungswinkel		Bindungslängen		Bindungswinkel	
Fe-O1	188.2(5)	O1-Fe-O2	100.7(2)	Fe-O1	186.4(5)	O1-Fe-O2	103.6(2)
Fe-O2	188.5(4)	O1-Fe-O3	102.1(2)	Fe-O2	187.6(6)	O1-Fe-O3	102.2(2)
Fe-O3	189.1(5)	O2-Fe-O3	101.1(2)	Fe-O3	186.1(5)	O2-Fe-O3	103.3(2)
Fe-O11	219.2(5)			Fe-O11	219.1(5)		
Fe-O21	218.3(5)			Fe-O21	216.9(6)		
Fe-O31	216.0(5)			Fe-O31	217.5(6)		

Die Abstände zwischen Eisen und den Sauerstoffatomen der Teflatgruppen in [Fe(OTeF₅)₃ · 3 SO₂] betragen 188-189 pm, die O-Te-O Winkel zwischen den Teflatgruppen 100.7-102°. Dieselben Fe-O-Abstände in dem von Seppelt vorgestellten [Fe(OTeF₅)₃ · 3 SO₂ClF] wurden mit 186-187 pm, die Winkel O-Te-O mit 102-103° bestimmt. In [Fe(OTeF₅)₃ · 3 SO₂ClF] und [Fe(OTeF₅)₃ · 3 SO₂] wird eine nahezu pyramidale Anordnung der Teflatgruppen beobachtet.

3.1.6.3 Umsetzung von $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3$ mit Xenon

Nachdem gezeigt werden konnte, dass $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3$ in der Lage ist, schwache Donatoren wie SO_2 und SO_2ClF zu koordinieren, wurde die solvatfreie, wie auch die mit SO_2ClF oder SO_2 koordinierte Eisenverbindung mit Xenon, Ozon, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid umgesetzt.

In einem typischen Versuch mit Xenon wird, wie oben beschrieben, eine Lösung von $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3$ in SO_2ClF hergestellt. Nach dem Beenden der Reaktion wurden Cl_2 und SO_2ClF abgepumpt, bis ein trockener farbloser Feststoff erhalten wird. An der Vakuumapparatur wird auf den Festkörper bei -196°C Xe aufkondensiert. Die Glasampulle wird abgeschmolzen und langsam auf -10°C erwärmt. Eine Lösung von $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3$ konnte nicht beobachtet werden. In einem anderen Versuch wird das isolierte $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3$ mit SO_2ClF und Xe bei -196°C versetzt. Nach dem Abschmelzen der Glasampulle, und Erwärmen auf -10°C sowie anschließendem Abkühlen auf -78°C erhält man feine weiße Kristalle, die jedoch für eine Röntgenstrukturanalyse zu klein waren.

In keinem Versuch der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3$ mit Ozon, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid wurde eine Adduktbildung beobachtet. Einzig die Zerfallsreaktion von $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3$ unter Eliminierung des OTeF_5 -Anions oder Bildung des Peroxides $(\text{OTeF}_5)_2$ wurde beobachtet.