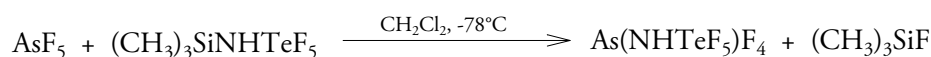


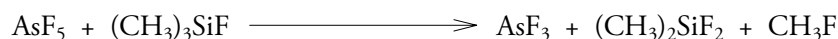
## 3.2 Verbindungen mit Aminotellurpentafluorid-Liganden

### 3.2.1 Arsen(V)aminotellurpentafluoridtetrafluorid

Setzt man Arsenpentafluorid mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  im Verhältnis 1:1 bei tiefen Temperaturen in Dichlormethan um, erhält man Arsen(V)aminotellurpentafluoridtetrafluorid. Die farblose Flüssigkeit ist in geschlossenen Gefäßen bei  $-78^\circ\text{C}$  stabil.



Die Reaktion muss bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, da sonst in Konkurrenz zur Substitution des Fluoratoms am Arsen, die Reduktion des fünfwertigen zum dreiwertigen Arsen abläuft<sup>[49]</sup>.



Das dreiwertige Arsen kann dann wiederum mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  reagieren, aus diesem Produktgemisch ist eine Isolierung von  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)\text{F}_4$  nicht gelungen.

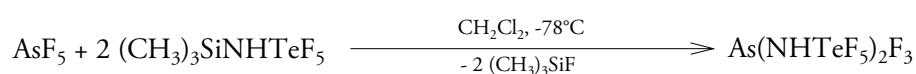
Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt neben den typischen  $\text{AB}_4$ -Signalen für  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  ein neues  $\text{AB}_4$ -Signal. Im Gegensatz zum  $\text{AB}_4$  Spektrum von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  ist der A-Teil von  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)\text{F}_4$  zum B-Teil relativ hochfeldverschoben.

Die vier Fluoratome am Arsen sind NMR-spektroskopisch äquivalent und zeigen nur ein breiteres Signal bei  $-28.03$  ppm. Die chemische Verschiebung liegt im selben Bereich wie das Signal für die Fluoratome in der Verbindung  $\text{C}_6\text{F}_5\text{AsF}_4$ <sup>[50]</sup>, hier beträgt die chemische Verschiebung des Signals  $-25.11$  ppm.

### 3.2.2 Arsen(V)di(aminotellurpentafluorid)trifluorid

#### 3.2.2.1 Synthese von $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$

Arsen(V)di(aminotellurpentafluorid)trifluorid kann man durch die stöchiometrische Umsetzung von Arsenpentafluorid mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{H})\text{TeF}_5$  in Dichlormethan bei  $-78^\circ\text{C}$  erhalten. Das Produkt fällt als elfenbeinfarbener Feststoff aus. Durch Sublimation dieses Feststoffes konnten farblose nadelförmige Kristalle erhalten werden. Eine alternative Synthese ist die Sublimation des Addukts  $\text{AsF}_5 \cdot \text{H}_2\text{NTeF}_5$ <sup>[3]</sup> im statischen Vakuum.

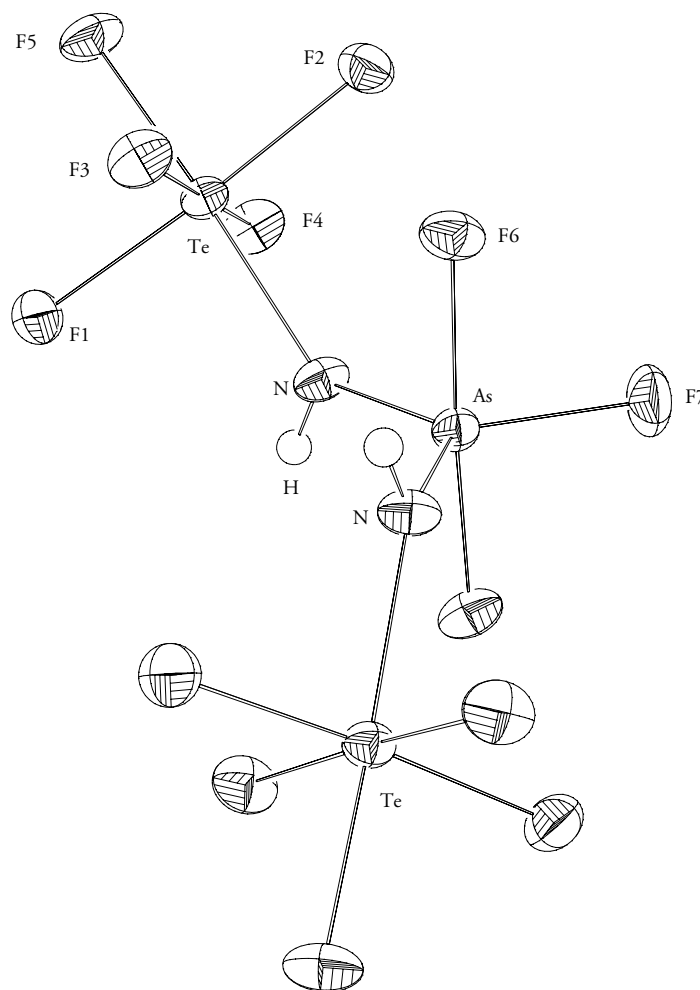


Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$  zeigt neben zwei breiten Signalen im Verhältnis 1:2 ein charakteristisches  $\text{AB}_4$ -Spektrum.

#### 3.2.2.2 Kristallstrukturanalyse von $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$

Die Röntgenstrukturanalyse der farblosen nadelförmigen Kristalle zeigt, dass Arsen(V)di(aminotellurpentafluorid)trifluorid in der monoklinen Raumgruppe  $\text{C}2/c$  kristallisiert (Abb. 9). In der Elementarzelle sind 4 Formeleinheiten enthalten.

Die fünf Liganden umgeben Arsen in einer verzerrten trigonal-bipyramidalen Geometrie. Das Molekül besitzt eine  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie, die zweizählige Drehachse liegt entlang der äquatorialen Bindung  $\text{As}-\text{F}(7)$ . Die Stickstoffatome der beiden  $\text{NHTeF}_5$ -Gruppen liegen ebenfalls in der äquatorialen Ebene, der Bindungswinkel  $\text{N}-\text{As}-\text{N}'$  beträgt  $126.3(3)^\circ$  (Tab. 8). An die trigonal planar gebauten Stickstoffatome ist je ein Wasserstoffatom gebunden. Diese konnten durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und verfeinert werden, der  $\text{N}-\text{H}$  Abstand beträgt  $74.(8)$  pm.



**Abb. 9:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$ . Die Gitterkonstanten betragen  $a = 966.8(2)$  pm,  $b = 522.3(1)$  pm und  $c = 2080.7(3)$  pm, der monokline Winkel beträgt  $\beta = 95.33(1)^\circ$ . Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Arsen-Fluor Bindungslängen sind mit As-F(6) 174,1 und As-F(7) 169.7 pm deutlich länger als in Arsenpentafluorid mit 169.8 und 165.1 pm<sup>[51]</sup>. Der Arsen-Stickstoff-Abstand liegt im Bereich vergleichbarer anderer As(V)-Verbindungen, wie z.B. in  $[(\text{CF}_3)_2\text{AsClNSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ <sup>[52]</sup> mit 176.8 pm.

In der Verbindung  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$  nehmen die NHTeF<sub>5</sub>-Liganden die äquatorialen Positionen ein. Nach der VSEPR-Theorie<sup>[21]</sup> ist der Schluss erlaubt, dass dieser Substituent weniger elektronegativer als Fluor oder OTeF<sub>5</sub> ist.

**Tab. 8:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$ .

Bindungslängen		Bindungswinkel	
As-F6	174.1(3)	F6-As-N	92.43(2)
As-F7	169.7(4)	F6'-As-F6	176.7(2)
As-N	176.5(4)	F6'-As-N	89.07(2)
Te-N	194.3(4)	F6' -As-N'	92.43(2)
Te-F1	184.1(3)	F7-As-N	116.83(2)
Te-F2	182.6(3)	N-As-N'	126.3(3)
Te-F3	183.8(3)	As-N-Te	133.6(2)
Te-F4	182.6(3)		
Te-F5	182.1(3)		

### 3.2.3 Versuche zur Darstellung von Arsen(V)tri(aminotellurpentafluorid)difluorid

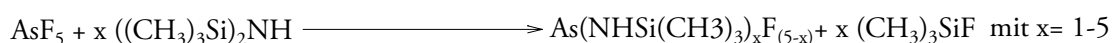
Versuche  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_3\text{F}_2$  zu synthetisieren, wie z.B. bei der Umsetzung von  $\text{AsF}_5$  mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiHNTeF}_5$  im Verhältnis 1:3, schlugen fehl. Die Umsetzung von  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$  mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiHNTeF}_5$  bei 40°C führte zu keiner weiteren Substitution.



Dies ist ein etwas überraschendes Ergebnis, da laut ab initio Rechnungen<sup>[53]</sup> eine Substitution von Arsenpentafluorid mit  $\text{NHTeF}_5$ -Gruppen bis  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_3\text{F}_2$  möglich sein sollte.

### 3.2.4 Versuche zur Knüpfung einer Bindung zwischen einem Amin, Arsen(V) und Silicium

Substituierte Amine mit zwei oder drei Element-N-Bindungen mit Elementen der 4., 5. und 6. Hauptgruppe sind schon lange bekannt<sup>[54]</sup>. Betrachtet man die Verbindung  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$  nicht unter dem Gesichtspunkt der Aminotellurpentafluorid-Gruppe, sondern vom Stickstoff aus, so stellt sie das erste Amin mit einer Arsen(V)- und Tellur-Bindung dar. Analog der Herstellung von  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$  wird Arsenpentafluorid mit Hexamethyldisilazan umgesetzt, um eine Arsen(V)- und Silicium-Stickstoff-Bindung herzustellen.



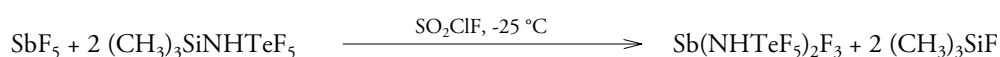
Hexamethyldisilazan und Arsenpentafluorid reagieren in Propionitril bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  miteinander.

In Konkurrenz zur Substitution des Fluoratoms am Arsen läuft die Reduktion des fünfwertigen zum dreiwertigen Arsen durch  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  ab. Arsentrifluorid kann wiederum mit  $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NH}$  zum bereits dokumentierten  $\text{As}(\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3)_3$ <sup>[55]</sup> reagieren. In dem entstehenden Produktgemisch ist es unmöglich, Verbindungen vom Typ  $\text{As}(\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3)_x\text{F}_{(5-x)}$  nachzuweisen.

Das Problem der Reduktion des Arsens kann durch die Verwendung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid umgangen werden. Hierzu werden Arsenpentafluorid und  $\text{Na}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$  im Verhältnis 1:2 bei  $-50^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Nach dem Abtrennen des entstandenen Niederschlags und einem Großteil des Lösungsmittels erhält man eine braun gefärbte ölige Substanz. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum findet man neben zwei breiten Signalen im Verhältnis 1:2 bei  $-54.38$  ppm und  $-65.91$  ppm eine Reihe von Triplets und Quartetts im Bereich von  $-23.00$  ppm bis  $-50.88$  ppm. Die beiden Signale im Verhältnis 1:2 stellen das Hauptprodukt dar und sind einer zweifachsubstituierten Arsenverbindung des Typs  $\text{R}_2\text{AsF}_3$  zuzuordnen. Nicht einzuordnen sind die anderen Signale. Aufgrund der geringen Intensität der Methyl-Signale im  $^1\text{H}$ -NMR, sowie der Bestimmung des geringen C-Gehaltes durch Elementaranalyse kann man von einer polymeren Substanz vom Typ  $(-\text{AsF}_3-\text{NR}-\text{AsF}_3-)_n$  ( $\text{R} = \text{H}, -\text{AsF}_3\text{N}-$ ) ausgehen. Trotz mehrfacher Verdünnung konnte nicht verhindert werden, dass das Produkt weiterhin polymerisiert. Daraufhin wurden weitere Versuche eingestellt.

### 3.2.5 Antimon(V)di(aminotellurpentafluorid)trifluorid

Als nächstes wurde versucht, den NHTeF<sub>5</sub>-Liganden auf SbF<sub>5</sub> zu übertragen. Versuche Sb(NHTeF<sub>5</sub>)F<sub>4</sub>, durch Reaktion von SbF<sub>5</sub> mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiHNTeF<sub>5</sub> im Verhältnis 1:1, zu synthetisieren, führten immer wieder zur Bildung von Sb(NHTeF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>. Auch die Umsetzung von SbF<sub>5</sub> in SO<sub>2</sub>ClF mit einem dreifachen molaren Überschuss an (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiHNTeF<sub>5</sub> bei -25°C führte zu Sb(NHTeF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>. Selbst wenn die Reaktion bei tiefen Temperaturen von -78°C ausgeführt wurde, konnten keine Signale im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung dem Sb(NHTeF<sub>5</sub>)F<sub>4</sub> oder Sb(NHTeF<sub>5</sub>)<sub>3</sub>F<sub>2</sub> zugeordnet werden. Nach Abzug der flüchtigen Produkte und des Lösungsmittels erhält man bei Raumtemperatur einen stabilen elfenbeinfarbenen Festkörper.



Eine Charakterisierung erfolgte über <sup>19</sup>F-NMR-Spektren. Obwohl Sb(NHTeF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> in verschiedenen Lösungsmitteln (SO<sub>2</sub>ClF, Propionitril) gut löslich ist und die Verbindung auch sublimierbar ist, schlugen alle Kristallisationsversuche fehl.

Neben dem AB<sub>4</sub>-Signalen der NHTeF<sub>5</sub>-Gruppe mit δ<sub>A</sub> = -58.17 und δ<sub>B</sub> = -65.38 findet man, konsistent mit einer Pentakoordination des Zentralatoms, jeweils ein Singulett für das äquatoriale F-Atom mit δ<sub>C</sub> = 53.10 und eins für die axialen F-Atome mit δ<sub>D</sub> = -53.49 ppm. Aufgrund der stärkeren Abschirmung durch den Antimon-Kern sind die chemischen Verschiebungen von Sb(NHTeF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> im Vergleich zu As(NHTeF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> stark hochfeldverschoben (Tab. 9).

**Tab. 9:** <sup>19</sup>F-chemische Verschiebungen [ppm] und F,F-Kopplungskonstanten [Hz] von Arsen(V)- und Antimon(V)di(aminotellurpentafluorid)trifluorid in Propionitril bei RT, mit CFCl<sub>3</sub> als externem Standard.

	δ <sub>A</sub>	δ <sub>B</sub>	δ <sub>C</sub>	δ <sub>D</sub>	J <sub>AB</sub>	J <sub>CD</sub>
As(NHTeF <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	-34.62	-41.97	-36.49	-34.86	169.2	146.5
Sb(NHTeF <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	-58.17	-65.38	-53.10	-53.49	167.7	139.1

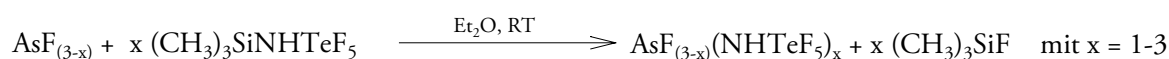
### 3.2.6 Versuche zur Darstellung einer Iod(V)aminotellurpentafluorid Verbindung

Nach Arsen und Antimon, sollte versucht werden,  $\text{IF}_5$  mit einer oder mehreren  $\text{NHTeF}_5$ -Gruppen zu substituieren.  $\text{IF}_5$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  reagieren im äquimolaren Verhältnis bei Raumtemperatur. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsansatzes ist neben den Signalen für  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  und  $\text{IF}_5$ , noch ein neues  $\text{AB}_4$ -Spektrum mit  $\delta_{\text{A}} = -34.67$  und  $\delta_{\text{B}} = -41.84$  ppm zu beobachten, sowie ein breites Signal bei  $-45.98$  ppm. Die gemessene Kopplungskonstante  $J_{\text{AB}} = 167.69$  Hz ist typisch für eine  $\text{NHTeF}_5$ -Gruppe.

Seppelt zeigte in einer Untersuchung zu  $\text{I}(\text{OTeF}_5)_{5-x}\text{F}_x$  ( $x = 1-4$ )<sup>[56]</sup>, dass die  $\text{AB}_4$ -Spektren der Tefflatgruppen im Bereich von 0 bis 100 ppm liegen. Daher kann, aufgrund der Lage des gefundenen  $\text{AB}_4$ -Spektrums im hohen Feld, davon ausgegangen werden, dass  $\text{I}(\text{NHTeF}_5)_{5-x}\text{F}_x$  mit ( $x = 1-4$ ) nicht entstanden ist. Weitere spektroskopische Untersuchungen des Reaktionsansatzes ergaben keinen genauen Aufschluss über die Art des Produktes.

### 3.2.7 Aminotellurpentafluoriddifluoridarsoran, Di(aminotellurpentafluorid)fluoridarsoran und Tri(aminotellurpentafluorid)arsoran

Ohne Probleme gelang der sukzessive Ersatz der Fluoratome vom Arsen trifluorid durch den  $\text{NHTeF}_5$ -Liganden. Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von Arsen trifluorid in Diethylether mit N-Tri-methylsilylaminotellurpentafluorid umgesetzt, die Reaktion ist nach einer Stunde abgeschlossen.



In Abhängigkeit von der gewählten Stöchiometrie entsteht  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2$ ,  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}$  oder  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_3$ . Alle drei Verbindungen sind flüchtige, farblose Flüssigkeiten und bei  $-78^\circ\text{C}$ , unter Luftausschluss, unbegrenzt haltbar.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2$  zeigt ein Singulett für die beiden Fluoratome am Arsen und eine  $\text{AB}_4$ -Signalgruppe für  $\text{NHTeF}_5$  (Tab. 11). Die chemische Verschiebung ist, im Vergleich zu der Verbindung  $\text{AsClF}_2$ <sup>[57]</sup>, mit  $-44.7$  ppm zum tieferen Feld verschoben, hier liegt das Signal bei  $-49.0$  ppm. Für  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)\text{F}$  wurde ein ähnliches  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum erhalten, die chemische Verschiebung für das einzelne Fluoratom beträgt  $-67.91$  ppm, die analoge Verbindung  $\text{AsCl}_2\text{F}$ <sup>[57]</sup> zeigt ein

Signal bei -67.4 ppm. Beim  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_3$  wurde nur ein  $\text{AB}_4$ -Spektrum erhalten. Die chemische Verschiebung des A- und B-Teils liegt genau wie bei der mono- und disubstituierten Arsanverbindung bei -34.93 ppm bzw. -42.08 ppm.

**Tab. 11:**  $^{19}\text{F}$ -chemische Verschiebungen [ppm] und F,F-Kopplungskonstanten [Hz] von  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}$ ,  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}$  und  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_3$  in Diethylether bei Raumtemperatur.

	$\delta_{\text{AsF}}$	$\delta_{\text{A}}$	$\delta_{\text{B}}$	$J_{\text{AB}}$
$\text{As}(\text{NHTeF}_5)\text{F}_2$	-44.70	-34.96	-41.97	170.70
$\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}$	-67.91	-34.87	-41.92	170.60
$\text{As}(\text{NHTeF}_5)_3$		-34.93	-42.08	167.69

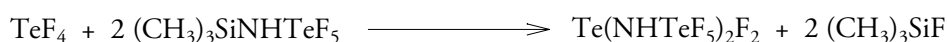
### 3.2.8 Umsetzung von Antimon- und Bismuttrichlorid mit N-Trimethylsilylaminotellurpentafluorid

Analog der Synthese von  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_x\text{F}_{(3-x)}$  sollte versucht werden, dreiwertiges Antimon oder Bismut mit einer oder mehreren  $\text{NHTeF}_5$ -Gruppen zu substituieren. Dazu setzt man  $\text{SbCl}_3$  ohne Lösungsmittel oder  $\text{BiCl}_3$  in THF mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  um. Durch kontinuierlich aufgenommene  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren war festzustellen, dass die Edukte weder bei RT noch bei höheren Temperaturen (50°C oder 100°C) miteinander reagieren. Im Fall von Antimon ist dies ein überraschendes Ergebnis, eine mögliche Erklärung ist, dass  $\text{SbCl}_3$  sich nicht genügend in  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  löst. Ein anderes Lösungsmittel wurde nicht gefunden.  $\text{BiCl}_3$  verhält sich ähnlich. Versuche mit  $\text{BiF}_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  verlaufen extrem exotherm und führen meist unter Bildung von beispielsweise  $\text{TeF}_4$  zur Zerstörung des Liganden.



### 3.2.9 Tellur(IV)di(aminotellurpentafluorid)difluorid

Verbindungen vom Typ  $X_2E=N\text{TeF}_5$  mit  $E = \text{S, Se}$  und  $X = \text{Cl, F}$  wurden bereits von Seppelt et al.<sup>[5]</sup> vorgestellt. Durch Umsetzen von Tellurtetrafluorid mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  wurde versucht,  $\text{F}_2\text{Te}=\text{NHTeF}_5$  herzustellen.  $\text{TeF}_4$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$ , im Verhältnis 1:2, bei  $-78^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht, ergibt eine zartgelb gefärbte Lösung. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten des Reaktionsansatzes bei  $-78^\circ\text{C}$  konnten dahingehend interpretiert werden, dass  $\text{Te}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_2$  entstand.



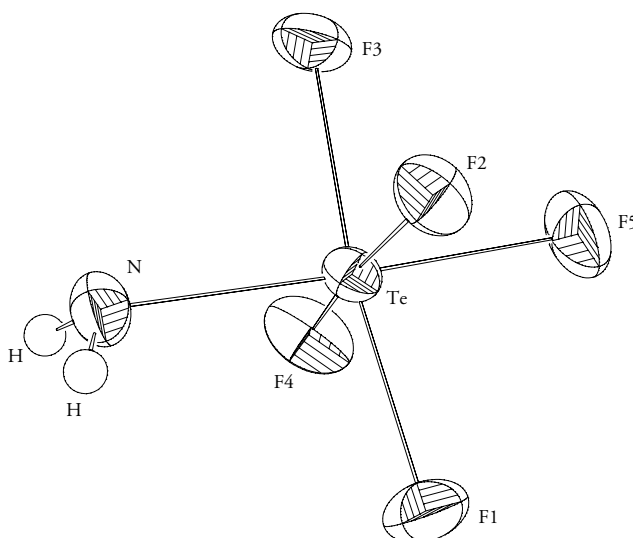
Tellur(IV)di(aminotellurpentafluorid)difluorid ist eine zartgelbe, leichtflüchtige Verbindung, die nur schwer von  $\text{H}_2\text{NHTeF}_5$ , welches als Nebenprodukt bei der Reaktion anfällt, zu trennen ist.

Die Bildung von  $\text{F}_2\text{Te}=\text{NHTeF}_5$  auf diesem Syntheseweg ist unwahrscheinlich, da die Tendenz des Tellurs zur Ausbildung von Doppelbindungen weniger ausgeprägt ist als bei Selen.  $\text{Te}=\text{C}=\text{Te}$  und  $\text{F}_2\text{C}=\text{Te}$  sind, im Unterschied zu  $\text{Se}=\text{C}=\text{Se}$  und  $\text{F}_2\text{C}=\text{Se}$ , selbst bei tiefen Temperaturen labil<sup>[58]</sup>.

### 3.2.10 Kristallstrukturanalyse von Aminotellurpentafluorid

Im Rahmen dieser Arbeit gelang erstmals die Kristallstrukturanalyse des Aminotellurpentafluorids<sup>[2]</sup>, ein Nebenprodukt der Synthese von Tellur(IV)di(aminotellurpentafluorid)difluorid.  $\text{H}_2\text{NHTeF}_5$  kristallisiert aus Propionitril in nadelförmigen Kristallen in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Abb. 10).

In  $\text{H}_2\text{NHTeF}_5$  ist das Telluratom verzerrt-oktaedrisch von Fluor und Stickstoff umgeben. Tellur liegt dabei 12 pm unter der Fläche, die durch die vier äquatorialen Fluoratome aufgespannt wird (Tab. 13). Im Vergleich zu anderen Verbindungen ist die oktaedrische Struktur in  $\text{H}_2\text{NHTeF}_5$  stärker verzerrt (Tab. 14).



**Abb. 10:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{H}_2\text{NTeF}_5$ . Die Gitterkonstanten betragen  $a = 580.96(2)$  pm,  $b = 908.7(2)$  pm,  $c = 865.6(2)$  pm und  $\beta = 91.195(5)^\circ$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bisher konnten nur von vier Verbindungen mit einer  $\text{NTeF}_5$ -Gruppe kristallographische Daten erhalten werden. Die beiden in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$ ,  $\text{H}_2\text{NTeF}_5$  sowie  $\text{Cl}_4\text{W}=\text{NTeF}_5$ <sup>[5]</sup> und  $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)\text{TeF}_5]_2$ <sup>[59]</sup>.

**Tab. 13:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] für  $\text{H}_2\text{NTeF}_5$ .

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Te-N	191.8(3)	F1-Te-F3	172.34(7)
Te-F1	184.3(3)	F2-Te-F4	173.33(8)
Te-F2	184.0(1)	F5-Te-N	177.70(8)
Te-F3	184.3(2)	Te-N-H1	116(3)
Te-F4	184.8(3)	Te-N-H2	113(3)
Te-F5	182.9(2)	H1-N-H2	109(4)

Ein Trend, dass die Stickstoff-Tellur-Bindung genauso empfindlich wie die Sauerstoff-Tellur-Bindung der Teflatgruppe gegenüber Änderungen in der Umgebung des Stickstoffs bzw. des Sauerstoffs reagiert, ist in Ansätzen zu erkennen (Tab. 14).

So beträgt die Te-N Bindung in den kovalenten Verbindungen  $\text{H}_2\text{NTeF}_5$  191.8 pm und in  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$  194.3 pm. In den Übergangsmetallverbindungen  $\text{Cl}_4\text{W}=\text{NTeF}_5$  und  $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)\text{TeF}_5]_2$  konnten die N-Te-Bindungen mit 198 pm und 201 pm bestimmt werden. Bisher konnte der kürzeste Te-N Abstand durch Elektronenbeugung in  $\text{F}_5\text{TeNCO}^{[60]}$  mit 185.9 pm bestimmt werden.

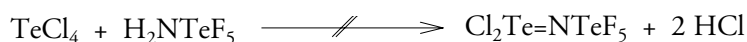
**Tab. 14:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] für  $\text{H}_2\text{NTeF}_5$ ,  $\text{AsF}_3(\text{NHTeF}_5)_2$ ,  $\text{Cl}_4\text{W}=\text{NTeF}_5^{[5]}$  und  $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)\text{TeF}_5]_2^{[59]}$ .

	$\text{H}_2\text{NTeF}_5$	$\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$	$\text{Cl}_4\text{W}=\text{NTeF}_5$	$\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)\text{TeF}_5]_2$
Te-F <sup>a)</sup>	184.1	183.0	177.2	179.2
Te-N	191.8	194.3	198	201
F <sub>eq</sub> -Te-N	177.8	177.5	177.9	
F <sub>eq</sub> -Te-F <sub>eq</sub> <sup>a)</sup>	172.8	177.46	178.75	
F <sub>eq</sub> -Te-F <sub>ax</sub> <sup>a)</sup>	86.4	89.9	89.8	

a) gemittelte Werte

### 3.2.11 Tellur(IV)dichloriddifluorid

Die Verbindung  $\text{Cl}_2\text{Te}=\text{NTeF}_5$  sollte durch die Umsetzung von  $\text{TeCl}_4$  mit  $\text{H}_2\text{NTeF}_5$  hergestellt werden. Diese Reaktion hätte den Vorteil, dass leicht isolierbares HCl als Nebenprodukt entsteht.



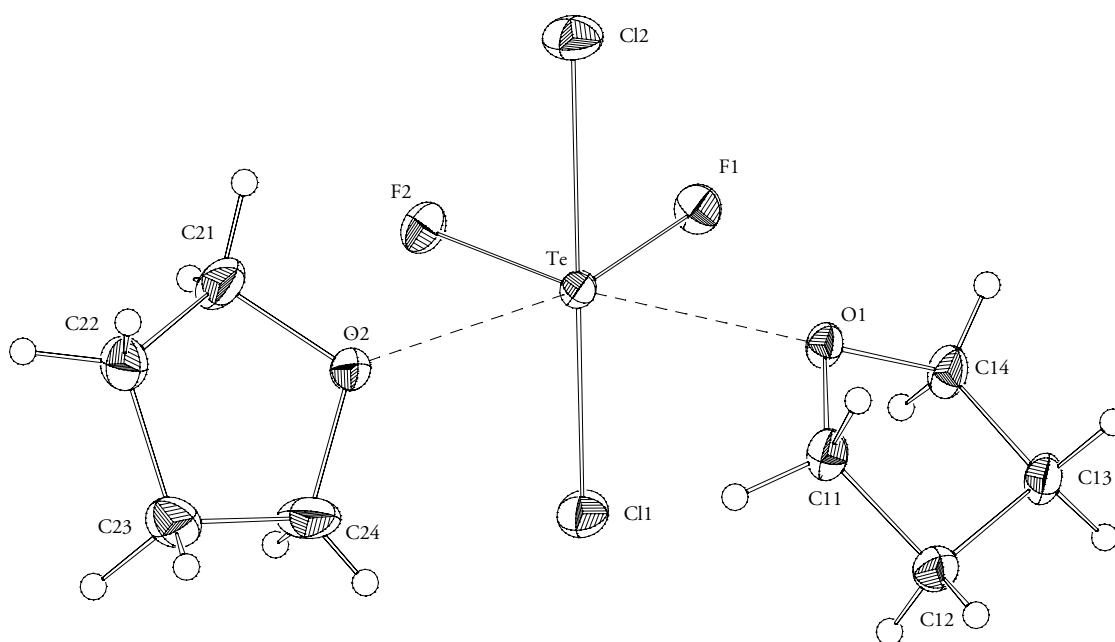
Alle Versuche die Reaktion bei  $-78^\circ\text{C}$  durchzuführen scheiterten, da beide Edukte selbst in längeren Zeiträumen (1 Stunde oder 48 Stunden) und bei erhöhten Temperaturen (50 oder  $100^\circ\text{C}$ ) nicht miteinander reagieren. Mit dem selben Ergebnis wurde versucht,  $\text{TeCl}_4$  mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  ohne Lösungsmittel umzusetzen. Die Bildung von  $\text{Cl}_2\text{Te}=\text{NTeF}_5$  wurde nicht beobachtet, dafür bildete sich  $\text{TeCl}_2\text{F}_2$ . Wahrscheinlich entsteht  $\text{TeCl}_2\text{F}_2$  durch Halogenaustausch mit der  $\text{TeF}_5$ -Gruppe des  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$ .

$\text{TeCl}_4$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  werden im Verhältnis 1:1 ohne Lösungsmittel einen Tag bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt, die zuerst farblose Lösung verfärbt sich im Lauf der Zeit zitronengelb. Auf diese Mischung werden bei  $-196^\circ\text{C}$ , an der Hochvakuumapparatur, ein Gemisch aus Tetrahydrofuran und Pentan (5:1) kondensiert, aus dieser Lösung bilden sich durch langsames Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  farblose Kristalle.

### 3.2.11.1 Kristallstrukturanalyse von $\text{TeCl}_2\text{F}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

Bei der kristallographischen Analyse wurde festgestellt, dass  $\text{TeCl}_2\text{F}_2$  mit zwei Molekülen Tetrahydrofuran auskristallisiert. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ .

Das Telluratom ist verzerrt-oktaedrisch von den Liganden umgeben. Die beiden Sauerstoffatome des Lösungsmittels THF sind cis angeordnet. Die Te-O Bindungsabstände sind mit 245 pm deutlich länger als die kovalente Te-O Bindung in  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  mit 191 pm<sup>[45]</sup>.



**Abb. 11:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{TeCl}_2\text{F}_2 \cdot 2 \text{THF}$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 6.543(2)$  pm,  $b = 7.732(3)$  pm,  $c = 145.09(5)$  pm. Die Winkel  $\alpha = 97.075(6)^\circ$ ,  $\beta = 97.721(7)^\circ$  und  $\gamma = 110.490(6)^\circ$

Die axialen Bindungen zu F (188.03 und 187.59 pm) liegen in der gleichen Größenordnung wie in  $\text{TeF}_4 \cdot 2 \text{THF}$ <sup>[61]</sup> (187.66 und 186.1 pm). Dagegen sind die Bindungslängen für Te-Cl mit 242 bzw. 246.6 pm (Tab. 15) deutlich länger als vergleichbare Abstände im tetrameren  $\text{TeCl}_4$ <sup>[62]</sup>. Die terminalen Te-Cl Bindungsabstände betragen hier 231 pm. Zwischen den beiden axialen Chloratomen beträgt der Winkel in  $\text{TeCl}_2\text{F}_2$  169.4°, zwischen den beiden äquatorialen Fluoratomen beträgt er 85.5°.

**Tab. 15:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von  $\text{TeCl}_2\text{F}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ .

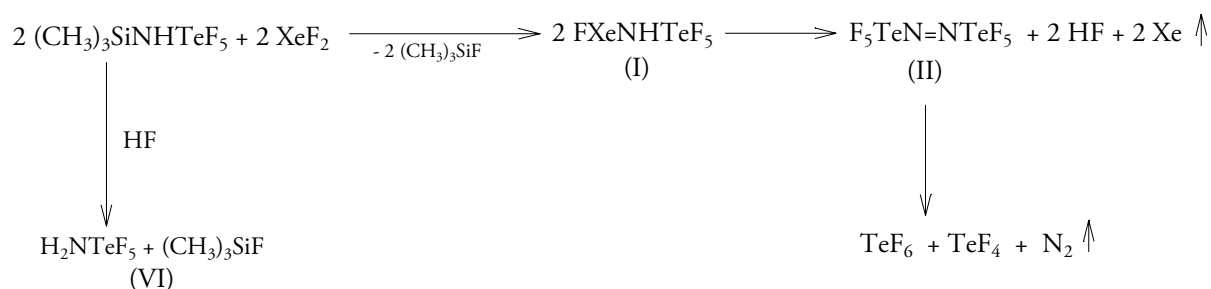
Bindungslängen		Bindungswinkel	
Te-F1	187.59(1)	F1-Te-F2	85.44(6)
Te-F2	188.03(1)	Cl1-Te-Cl2	169.39(2)
Te-Cl1	242.02(7)	F1-Te-Cl1	86.32(5)
Te-Cl2	246.57(7)	F2-Te-Cl1	87.32(4)
Te-O1	245.35(1)	F1-Te-Cl2	85.20(5)
		F2-Te-Cl2	85.66(4)
		F1-Te-O1	76.12(5)

Die Winkel zeigen, dass das einsame Elektronenpaar des Tellurs hier stereochemisch aktiv ist. Wie bei den analogen Verbindungen  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SeF}_4$  und  $\text{TeF}_4$  lässt sich die Struktur des  $\text{TeCl}_2\text{F}_2$  ohne Lösungsmittel von einer trigonalen Bipyramide ableiten, bei der eine der drei äquatorialen Positionen durch das freie Elektronenpaar des Tellurs besetzt ist.

Ein Vergleich mit anderen gemischten Halogeniden des Tellurs ist nicht möglich. Es sind zwar  $\text{TeBr}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{TeCl}_2\text{I}_2$  bekannt, aber außer IR- und Ramanuntersuchungen sind keine weiteren Daten vorhanden. Für beide Verbindungen wird eine ionische Struktur angenommen, die pyramidalen Kationen  $\text{TeBr}_2\text{Cl}^+$  und  $\text{TeCl}_2\text{I}^+$  enthalten<sup>[63]</sup>. Ramanspektroskopische Untersuchungen von  $\text{TeCl}_2\text{F}_2 \cdot 2 \text{ THF}$  zeigten ein Spektrum, dass dem von  $\text{TeF}_4 \cdot 2 \text{ THF}$  ähnelt.

### 3.2.12 Versuche zur Darstellung einer Xenonaminotellurpentafluorid Verbindung

Beim Versuch, eine Xe-N<sub>2</sub>TeF<sub>5</sub> Verbindung herzustellen, wurde XeF<sub>2</sub> mit einem vierfachen Überschuss (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNHTeF<sub>5</sub> in Propionitril umgesetzt. Sobald die Edukte bei -78°C gemischt wurden, setzte eine Gasbildung ein. Mit Hilfe von <sup>19</sup>F-NMR-Messungen konnte die Bildung von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF, H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>TeF<sub>5</sub> und TeF<sub>6</sub> festgestellt werden. Nachdem Beenden der Reaktion wurden alle flüchtigen Anteile des Reaktionsansatzes abgezogen und man erhielt ein farbloses Pulver. Der Feststoff wurde durch Ramanspektroskopie als TeF<sub>4</sub> identifiziert. Folgende Reaktionsfolge kann daher formuliert werden:



XeF<sub>2</sub> reagiert mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNHTeF<sub>5</sub> unter Bildung von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF und der xenonhaltigen Verbindung (I), diese Verbindung zerfällt sofort zu Verbindung (II), HF und Xe. Die entstandene HF reagiert mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNHTeF<sub>5</sub> zu H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>TeF<sub>5</sub> (VI) und kann so nicht im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum beobachtet werden. Produkt (II) erwies sich als sehr instabil, nur die Zerfallsprodukte TeF<sub>6</sub> und TeF<sub>4</sub> konnten beobachtet werden.

Die HF Eliminierung konnte auch bei tieferen Temperaturen (-90°C) nicht verhindert werden. Ein Weg, dem Zerfall von Zwischenprodukt (I) entgegen zuwirken, könnte die Verwendung eines protonenfreien Eduktes sein.

Aus diesem Grund wurde versucht, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNCITeF<sub>5</sub><sup>[7]</sup> mit XeF<sub>2</sub> in CFCl<sub>3</sub> bei -78°C umzusetzen. Wieder wurde eine Gasentwicklung beobachtet, und die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren zeigten anstelle des erwünschten Produktes eine Reihe verschiedener Zerfallsprodukte, wie z.B. TeF<sub>6</sub>. Anzunehmen ist, dass die Xe-N<sub>2</sub>TeF<sub>5</sub> Bindung instabil ist und daher eine Isolierung nicht möglich ist.

### 3.2.13 Theoretische Betrachtungen zur Gruppenelektronegativität von NHTeF<sub>5</sub>

Pauling definierte die Elektronegativität als ein Maß für die Stärke eines Atoms in einem Molekül, Elektronen an sich zu ziehen<sup>[64]</sup>. Es konnte gezeigt werden, dass die Gruppenelektronegativität des OTeF<sub>5</sub> Liganden mit der von Fluor vergleichbar ist<sup>[2,20]</sup>. Jetzt soll die Frage geklärt werden, wie verhält es sich mit der Gruppenelektronegativität von NHTeF<sub>5</sub> im Verhältnis zu Fluor und OTeF<sub>5</sub>?

#### 3.2.13.1 VSEPR-Theorie

Nach den VSEPR-Regeln<sup>[21]</sup> ist die äquatoriale Position in quadratisch-pyramidaler Anordnung verschiedener Liganden in AX<sub>5</sub> den elektronegativeren Liganden vorbehalten. Der Ligand OTeF<sub>5</sub> besetzt z.B. in den Verbindungen IF<sub>x</sub>(OTeF<sub>5</sub>)<sub>5-x</sub> (x = 1-5)<sup>[19]</sup> als elektronegativerer Ligand die äquatoriale Positionen.

Bei der trigonal-bipyramidalen Anordnung der Liganden in AX<sub>5</sub> bevorzugt der elektronegativere Ligand nach der VSEPR-Regel die axiale Position, wie es in PCl<sub>3</sub>F<sub>2</sub> und PCl<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>[65]</sup> beobachtet wurde. Die Tendenz, dass sich stärker elektrophile Substituenten in trigonalen Bipyramiden in axialer Position anordnen, wird als „Apicophilie“ (apex (lat.) = Spitze) bezeichnet. In der Verbindung As(NHTeF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> hat sich der NHTeF<sub>5</sub>-Ligand nicht axial, sondern äquatorial angeordnet. Das erlaubt den Schluss, dass dieser Substituent weniger elektronegativer ist als Fluor oder der OTeF<sub>5</sub>-Ligand.

Kinetische Gründe für das Substitutionsmuster können ausgeschlossen werden, da immer dieselbe Substitution erfolgt, ganz gleich ob man bei der Synthese AsF<sub>5</sub> mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiN(H)TeF<sub>5</sub> reagieren lässt oder das Addukt AsF<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>NHTeF<sub>5</sub> sublimiert. Weder längere Reaktionszeiten, noch erhöhte Temperaturen haben das Substitutionsverhalten beeinflusst.

Auch sterische Gründe können vernachlässigt werden. Untersuchungen an Verbindungen mit OTeF<sub>5</sub> zeigten, dass trotz der Größe der Gruppe keine sterischen Probleme beobachtet wurden<sup>[19]</sup>. Vergleicht man die NHTeF<sub>5</sub>-Gruppe mit der OTeF<sub>5</sub>-Gruppe, ist der Raumbedarf beider Liganden ähnlich. Der einzige Unterschied liegt im kleineren Winkel As-N-TeF<sub>5</sub> (133.6°) im Gegensatz zum Winkel As-O-TeF<sub>5</sub> (139.9°<sup>[66]</sup>).

### 3.2.13.2 NMR-Untersuchung

Eine andere Möglichkeit, die Elektronegativität des  $\text{NHTeF}_5$ -Liganden abzuschätzen, ist die Korrelation von NMR-Daten vergleichbarer Verbindungen mit Substituenten bekannter Elektronegativität. Auf diesem Weg wurden bereits die relative Gruppenelektronegativität der Gruppen  $\text{OTeF}_5$  und  $\text{OSeF}_5$  bestimmt<sup>[19]</sup>.

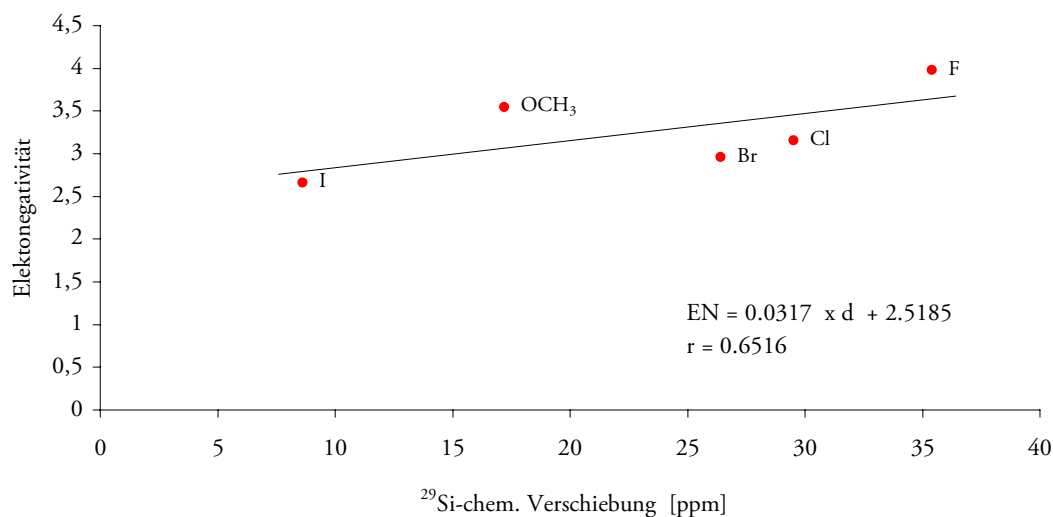
Vergleicht man die NMR-Daten verschiedener Trimethylsilylverbindungen des Typs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ , mit  $\text{X} = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  (Tab. 17), so fällt auf, dass die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Kerne im Gegensatz zu denen der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne einen relativ kleinen Bereich abdecken. Beachtenswert ist, dass je elektronegativer der Halogensubstituent ist, der Wert der chemischen Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum relativ hochfeldverschoben wird. Bei den chemischen Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne in den gleichen Verbindungen ist der Trend entgegengesetzt.

**Tab. 17:**  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  chemische Verschiebungen [ppm] und  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten [Hz] von Trimethylsilylverbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$  mit  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$  und  $\text{NHTeF}_5$ .

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}$ [67]	$\delta^{29}\text{Si}$ [68]	$ ^1J_{\text{SiC}} $ [69]
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	-0.32	35.4	60.5
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	4.1	29.4	57.7
$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$	4.6	26.4	56.0
$(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$	6.5	8.6	54.0
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$	-1.9	17.2	59.0
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$	-0.61	19.1	60.1

In Abbildung 12 ist die  $^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebung der Trimethylsilylverbindungen, mit  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  und  $\text{OCH}_3$  gegen die Elektronegativität der Substituenten nach Pauling<sup>[70]</sup> aufgetragen. Es ist erkennbar, obwohl es eine allgemeine Abhängigkeit zwischen den Werten der chemischen Verschiebung und Elektronegativität der Halogene gibt, dass die Korrelation schlecht ist (Korrelationskoeffizient  $r = 0.6516$ ).

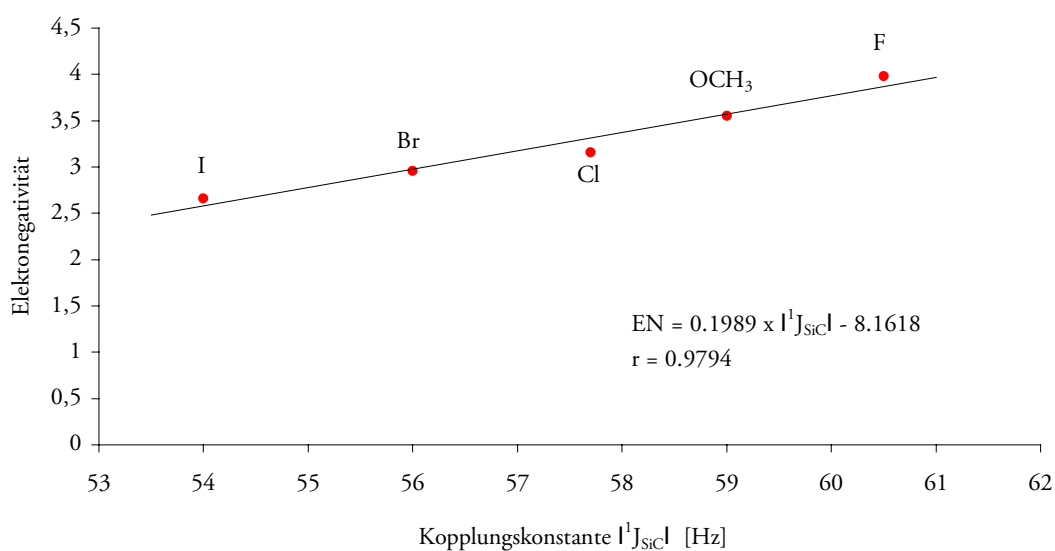




**Abb. 12:** Korrelation der <sup>29</sup>Si-chemischen Verschiebungen von Trimethylsilylverbindungen (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiX mit der Pauling'schen Elektronegativität von X mit X = F, Cl, Br, I und OCH<sub>3</sub>.

Die schlechte Korrelation lässt darauf schließen, dass nicht allein die Elektronegativität der Substituenten einen Einfluss auf die chemische Verschiebung ausübt.

Harris und Kimber<sup>[69]</sup> konnten zeigen, dass dagegen der Wert der Kopplungskonstante <sup>1</sup>J<sub>SiC</sub> sehr gut mit der Elektronegativität der Substituenten korreliert (Korrelationskoeffizient r = 0.9794) (Abb. 14).



**Abb. 13:** Korrelation der Kopplungskonstanten |<sup>1</sup>J<sub>SiC</sub>| von Trimethylsilylverbindungen (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiX gegen die Elektronegativität nach Pauling von X, mit X = F, Cl, Br, I und OCH<sub>3</sub>.

Die Kopplungskonstanten  $|^1J_{\text{SiC}}|$  werden ohne Probleme in  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ermittelt, da das Signal-Rausch-Verhältnis besser ist als in  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren. Für  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  wurde eine Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{SiC}} = 60.1$  Hz ermittelt, der Wert liegt damit genau zwischen denen für Fluor und  $\text{OCH}_3$ . Die Pauling'sche Gruppenelektro negativität wurde mit Hilfe der linearen Gleichung (Abb. 13) für den  $\text{NHTeF}_5$ -Liganden mit 3.79 ermittelt.

Somit konnte durch die VSEPR-Theorie und durch NMR-Untersuchungen, die im Vergleich zu Fluor oder  $\text{OTeF}_5$  geringere Gruppenelektro negativität des  $\text{NHTeF}_5$ -Liganden bestimmt werden.