

KURZZUSAMMENFASSUNG

Mit der röntgenographischen Charakterisierung von $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ auf Basis von Röntgenpulverdaten gelingt erstmalig der direkte Nachweis einer Xenon-Verbindung mit zwei Xenon-Kohlenstoff-Bindungen.

Auf dem Weg der Fluorid-katalysierten Reaktion von Xenondifluorid mit Trimethylarylsilanen können neue, bisher nicht beschriebene Verbindungen der Typen $\text{Xe}(\text{Ar}_\text{F})_2$ und $\text{Ar}_\text{F}\text{XeF}$ ($\text{Ar}_\text{F} = (2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}), (2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}), (2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}), (2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2), (2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$) dargestellt werden, die auf Basis von ^{129}Xe - und ^{19}F -NMR-Daten charakterisiert werden. Die bei den Untersuchungen mit abnehmendem Fluorierungsgrad des Aromaten beobachtete Deaktivierung des Trimethylarylsilans läßt die Synthese der 2,6-Difluorphenyl-Verbindung auf diesem Weg nur mit geringer Ausbeute, die der Monofluor- und Phenyl-Xenon-Verbindungen nicht zu.

Die Fluorid-katalysierte Reaktion von Xenondifluorid mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) führt zu Hinweisen auf die Bildung von Verbindungen mit $(\text{Xe-C}_6\text{F}_4\text{-Xe})_n$ -Einheiten. Jedoch gelingt es nicht, die Zusammensetzung der entstehenden Xenon-haltigen Produktgemische in zur weiteren Analyse ausreichendem Maße durch die Reaktionsparameter zu beeinflussen.

Die exemplarische Untersuchung der Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ mit dem Ziel des Nachweises eines Trialkylarylsilicates, als das bei den Arylierungs-Reaktionen postulierte reaktive Intermediat, führt zu dem indirekten Nachweis von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{F})(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})]$.

Untersuchungen der Phenylierungseigenschaften von $\text{F}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ gegenüber Xenondifluorid ergeben NMR-spektroskopische Hinweise auf die Bildung einer neuen, nicht-fluorierten Xenon-Verbindung, deren Eigenschaften die Vermutung nahelegen, daß es sich um $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Xe}]^+$ handelt.

Durch die Reaktion von $[(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ gelingt die Synthese der neuen Xenon-Verbindung $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$, deren NMR-spektroskopischen und chemischen Eigenschaften aufgeklärt werden. Dabei zeigt sich, daß $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ gegenüber Silanen unter Austausch des terminalen Fluor-Atoms zu neuen Verbindungen des Typs $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeX}$ ($\text{X} = \text{OCOFC}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCO}, \text{CN}, \text{C}_6\text{F}_5, (2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}), (2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$) reagiert.

(2,6-Difluorphenyl)xenonbromid repräsentiert die erste stabile Xenon(II)-Brom-Verbindung, $(2,6-F_2C_6H_3)XeNCO$ das erste Xenonisocyanat, $(2,6-F_2C_6H_3)Xe(C_6F_5)$ die erste unsymmetrisch substituierte Xenon-Aryl-Verbindung.

Die Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit $(CH_3)_3SiI$ und $(CH_3)_3SiN_3$ lassen anhand der Reaktionsprodukte auf die intermediäre Bildung von $(2,6-F_2C_6H_3)XeI$, bzw. $(2,6-F_2C_6H_3)XeN_3$ schließen. Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse der Reaktion von 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) gegenüber (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid deuten auf die Bildung von 1,4-Bis(2,6-difluorphenyl)xenon(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) hin. Die Bildung von $1,3-F_2-2-(CF_3)C_6H_3$ bei der Reaktion von $(2,6-F_2C_6H_3)XeF$ mit $(CH_3)_3SiCF_3$ ist Anzeichen für das intermediäre Auftreten von (2,6-Difluorphenyl)trifluormethylxenon. Die Reaktion von $[(CH_3)_4N][F_3Si(C_6H_5)]$ mit (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid führt zum NMR-spektroskopischen Nachweis einer Xenon-Verbindung, deren Eigenschaften auf die Bildung von (2,6-Difluorphenyl)phenylxenon schließen lassen.

Durch Vergleich der aus der röntgenographischen Charakterisierung von $Xe(C_6F_5)_2$ gewonnenen experimentellen mit berechneten Strukturdaten wird gezeigt, daß die Dichtefunktional-Methodik B3LYP zusammen mit dem korrelations-konsistenten, quasirelativistischen *triple- ζ* Basissatz SDB-cc-pVTZ zur Vorhersage von Minimalstrukturen Xenon-haltiger Moleküle geeignet ist.

Aufgrund der auf diesem theoretischen Level durchgeführten quantenmechanischen Berechnungen werden Vorhersagen von strukturellen, thermodynamischen und elektronischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen getroffen, die in gutem Einklang mit den experimentell ermittelten stehen.

Aufgrund von erstmalig zur Verbindungsklasse der Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen durchgeführten Berechnungen der Elektronenlokalisationsfunktion gelingt es, Charakteristika unterschiedlicher Xenon-Element-Bindungen zu ermitteln.