

**Synthese von Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen
und deren Nutzung als
oxidative Transmetallierungsreagenzien**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Said Aboukacem

aus Tagadirt / Marokko

Köln 2006

Berichterstatter: Prof. Dr. D. Naumann

Prof. Dr. A. Klein

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Dezember 2006

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2002 bis September 2006 am Lehrstuhl II für Anorganische und Analytische Chemie der Universität zu Köln unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. D. Naumann

angefertigt, dem ich für die interessante Themenstellung, seine großzügige Unterstützung und die große Freiheit bei der Ausfertigung dieser Arbeit vielmals danke.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. Wieland Tyrra für seine hervorragende Betreuung, die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren, seine immer vorhandene Hilfsbereitschaft und die Durchsicht dieser Arbeit.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. A. Klein für die Übernahme des Korreferates, Herrn Prof. Dr. B. Tieke für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes, und Herrn K. Glinka für die Übernahme des Prüfungsbeisitzes.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Ingo Pantenburg, der alle Einkristalluntersuchungen - vom Selektieren der Einkristalle bis zur Strukturlösung - durchgeführt hat.

Besonderer Dank gilt ebenfalls meinen Laborkolleginnen Frau S. Buslei und Frau Silke Kremer für die Ausführung einiger präparativer Arbeiten und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Frau Daniela N. und Herrn Dr. Harald Scherer danke ich vielmals für die NMR-Messungen.

Herrn Dr. M. Schäfer aus dem Institut für Organische Chemie und Frau Astrid Baum danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Ferner danke ich meinen Laborkollegen Alfred Kremer, Holger Weigand, Hendrik Fischer, Alex von Foullon und Harald Schmidt für die sehr freundliche Arbeitsatmosphäre, sowie allen Mitarbeitern des Institutes für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und hier namentlich nicht erwähnt sind.

Für meine kleine und meine große Familie

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

NMR-Spektroskopie:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
qi	Quintett
sep	Septett
m	Multiplett
br	breit
δ	chemische Verschiebung
J	Kopplungskonstante

Allgemein:

RT	Raumtemperatur
Kap.	Kapitel
h	Stunde
d	Tag
Lit.	Literaturstelle
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
Gl.	Gleichung
Tab.	Tabelle
Abb.	Abbildung
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation

Restgruppen und Substanzen:

Me	Methyl
Et	Ethyl
Ph	Phenyl
R _f	Perfluorierter Organylrest
C ₃ F ₄ N	2,3,5,6-Tetrafluorpyridyl
D	Donor-Ligand
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
PNP	Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Glyme	1,2-Dimethoxyethan
bipy	2,2-Bipyridin
TMTU	Tetramethylthioharnstoff (“ <u>T</u> etram <u>e</u> thyl <u>t</u> hiou <u>r</u> ea”)
Diox	Dioxan

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Diskussion der Ergebnisse	5
2.1	Darstellung neuer sowie bereits bekannter Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen	5
2.1.1	Umsetzungen von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit AgF und die Kristallstruktur von $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$...	5
2.1.2	Darstellung von 4-Tetrafluorpyridylsilber(I), $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$	9
2.1.3	Darstellung und Kristallstruktur von $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]$	10
2.1.4	Versuch zur Darstellung von $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$. Kristallstruktur von $[\text{PNP}]_2[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]$...	13
2.1.5	Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_3)$ mit AgF	15
2.2	Umsetzungen von Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen mit Zinn	17
2.2.1	Umsetzung von $\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)\cdot\text{EtCN}$ mit Sn	17
2.2.2	Umsetzung von $\text{AgC}_3\text{F}_7\cdot\text{EtCN}$ mit Sn	20
2.2.3	Umsetzung von $\text{AgC}_4\text{F}_9\cdot\text{EtCN}$ mit Sn	23
2.3	Umsetzungen von „$\text{AgSn}(\text{R}_f)_3$“ mit Quecksilber ($\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5, n\text{-C}_4\text{F}_9$)	25
2.3.1	Umsetzung von „ $\text{AgSn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ “ mit Hg	25
2.3.2	Umsetzung von „ $\text{AgSn}(n\text{-C}_4\text{F}_9)_3$ “ mit Hg	27
2.4	Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit den Elementen der 12. Gruppe	28
2.4.1	Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Zink	28
2.4.2	Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Cadmium	29
2.4.3	Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$	30
2.5	Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Elementen der 13. Gruppe	33
2.5.1	Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3\cdot\text{EtCN}\cdot\text{H}_2\text{O}$	33
2.5.2	Darstellung und Kristallstruktur von $\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3\cdot 2\text{EtCN}$	36
2.6	Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Germanium, GeCl_2-Diox, Zinn und Blei	39
2.6.1	Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Ge bzw. mit GeCl_2 -Diox	39
2.6.2	Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$	41
2.6.3	Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Pb	43
2.7	Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Elementen der 15. Gruppe	44
2.7.1	Darstellung und Kristallstruktur von $\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$	44
2.7.2	Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Antimon	47
2.7.3	Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Bismut	48
2.8	Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Elementen der 16. Gruppe	49
2.8.1	Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Schwefel	49
2.8.2	Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$	50

2.8.3	Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$	54
2.8.4	Kristallstrukturen von $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})\cdot\text{DMSO}$ und $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2\cdot\text{DMSO}$	57
2.8.5	Kristallstruktur von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2\cdot\text{TMTU}$	60
3	Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	62
4	Analyse- und Meßmethoden	65
5	Experimenteller Teil	67
5.1	Versuche zur Darstellung neuer sowie bereits bekannter Perfluororganylsilber(I)- Verbindungen	67
5.1.1	Umsetzungen von $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)$ mit AgF in Propionitril und in Triethylamin	67
5.1.2	Darstellung und Kristallisation von $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$	69
5.1.3	Darstellung von 4-Tetrafluorpyridylsilber(I), $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$	70
5.1.4	Darstellung und Kristallisation von $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]$	71
5.1.5	Versuch zur Darstellung von $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$	72
5.1.6	Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_3)$ mit AgF	73
5.2	Umsetzungen von Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen mit Zinn	74
5.2.1	Umsetzung von $\text{AgC}_2\text{F}_5\cdot\text{EtCN}$ mit Sn	74
5.2.2	Umsetzung von $\text{Ag}(\text{n-C}_3\text{F}_7)\cdot\text{EtCN}$ mit Sn	76
5.2.3	Umsetzung von $\text{Ag}(\text{n-C}_4\text{F}_9)\cdot\text{EtCN}$ mit Sn	77
5.3	Umsetzungen von „$\text{AgSn}(\text{R}_f)_3$“ mit Quecksilber ($\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5, \text{n-C}_4\text{F}_9$)	79
5.3.1	Umsetzung von „ $\text{AgSn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ “ mit Hg	79
5.3.2	Umsetzung von „ $\text{AgSn}(\text{n-C}_4\text{F}_9)_3$ “ mit Hg	80
5.4	Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit den Elementen der 12. Gruppe	81
5.4.1	Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Zink	81
5.4.2	Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Cadmium	82
5.4.3	Darstellung (neue) von $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$	82
5.5	Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Elementen der 13. Gruppe	84
5.5.1	Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Gallium	84
5.5.2	Darstellung von $\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3\cdot 2\text{EtCN}$	85
5.6	Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Diox}$, Sn und Pb	86
5.6.1	Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{Diox}$	86
5.6.2	Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$	87
5.6.3	Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Pb	89
5.7	Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Elementen der 15. Gruppe	90
5.7.1	Darstellung von $\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$	90
5.7.2	Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Antimon	91

5.7.3	Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Bismut	92
5.8	Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Elementen der 16. Gruppe	93
5.8.1	Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Schwefel	93
5.8.2	Darstellung von $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$	94
5.8.3	Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$	95
5.8.4	Kristallisation von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$ und $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$	97
5.8.5	Kristallisation von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{TMTU}$	97
6	Zusammenfassung und Ausblick	98
7	Literaturverzeichnis	107
Anhang	112

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1948 publizierten H. J. Emeléus et al. mit Trifluoriodmethan, CF_3I , und ein Jahr später mit Bis(trifluormethyl)quecksilber, $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$, die ersten Perfluororganylelement-Verbindungen [1, 2]. Seit dieser Zeit hat sich die Chemie teil- und perfluorierter Organylelement-Verbindungen rasant entwickelt, und bis heute ist eine Vielzahl von Perfluororganylelement-Verbindungen bekannt, von denen einige als Perfluororganylgruppenüberträger auf andere Elemente oder organische Verbindungen Verwendung finden [3-5].

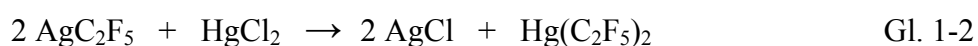
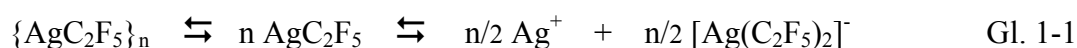
Durch die Einführung von teil- oder perfluorierten organischen Gruppen entstehen Stoffe mit zum Teil ungewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften, die durch die elektronischen Eigenschaften der perfluorierten Gruppen hervorgerufen werden [6]. Beispielsweise wird die CF_3 -Gruppe auf Grund ihrer hohen Gruppenelektro negativität zwischen 3,35 und 3,49 in der Pauling-Skala [7] häufig als Pseudohalogen eingestuft und deren induktiver Effekt mit dem des Br- bzw. Cl-Liganden verglichen, z. B. [8].

Als Perfluororganylgruppenüberträger haben sich insbesondere donorstabilisierte Bis(perfluororganyl)cadmium-Komplexe wie z. B. $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{D}$ [9] oder $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2 \cdot \text{D}$ [10], Bis(trifluormethyl)quecksilber, $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ [11], das System $\text{Zn}(\text{CF}_3)\text{Br} \cdot \text{D} / \text{Zn}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{D}$ [12] und die Reagenzkombination $\text{CF}_3\text{Br} / \text{P}(\text{Et}_2\text{N})_3$, bekannt als das Ruppert-Reagenz [13], bewährt. Bei den meisten der entsprechenden Perfluororganylgruppenübertragungen handelt es sich um polare Austauschreaktionen zwischen dem Perfluororganylgruppenüberträger und Elementhalogeniden EX_n , für die D. Naumann et al. 1991 am Beispiel von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{D}$ ein Modell zur polaren Trifluormethylierung im Sinne des Pearsonschen HSAB-Konzeptes postulierten [14]. Die Nachteile dieser „klassischen“ Synthesemethoden liegen einerseits in der Toxizität ($\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{D}$, $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$) und andererseits in der präparativ aufwendigen Handhabung der verwendeten Reagenzien.

Als häufig genutzte Perfluororganylgruppenüberträger gelten seit Beginn der 90er Jahre Trimethyl(perfluororganyl)silane, Me_3SiR_f , die erstmals von I. Ruppert et al. 1984 am Beispiel des Me_3SiCF_3 [13] dargestellt und deren Reaktionsverhalten gegenüber funktionellen Gruppen später von G. K. S. Prakash et al. und anderen Arbeitsgruppen in Fluoridionen-initiierten Reaktionen systematisch untersucht wurden, z. B. [5, 15, 16].

Im Jahr 1970 berichteten K. K. Sun und W. T. Miller erstmals über ausgezeichnete Eigenschaften von Pentafluorphenylsilber(I), AgC_6F_5 , als nukleophiles C_6F_5 -Übertragungsreagenz auf Metallhalogenide (ZnI_2 , CuCl , HgBr_2) und organische Halogenverbindungen (Me_3SiCl , MeI , PhI , PhCH_2I , MeCOCl) in Diethylether [17]. Weitere Beispiele, bei denen die Eignung von AgC_6F_5 als wirksamer C_6F_5 -Überträger in polaren Austauschreaktionen demonstriert wird, sind die Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ aus AgC_6F_5 und TeCl_4 in Propionitril bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ [18] und die kürzlich publizierte Untersuchungen über die Reaktionen von AgC_6F_5 mit RCOCl ($\text{R} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_5$, C_6F_5 , 2-Thiophen, $\text{CH}=\text{CHPh}$) [19].

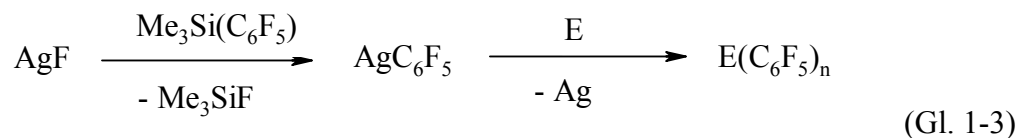
Mitte der 90er Jahre untersuchten D. Naumann et al. polare Übertragungsreaktionen von langkettigen Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen am Beispiel von Pentafluorethylsilber(I) mit einer Reihe von Elementhalogeniden und Halogenverbindungen in DMF und Triethylamin [20, 21]. Dabei werden lediglich die durch das Gleichgewicht zwischen neutralen und ionischen Spezies (Gl. 1-1) freigesetzten Silberionen ausgefällt. Übertragungen gelangen dabei nur in DMF und nur mit Hg^{II} -Salzen, Cl_2 , I_2 und ICl unter Bildung der entsprechenden Pentafluorethylelement-Verbindung, z. B. Gl. 1-2



Sie zogen daraus den Schluss, dass der Einsatz von Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen als Perfluoralkylierungsreagenzien in polaren Austauschreaktionen keine allgemein anwendbare Synthesemethode für Perfluoroalkylelement-Verbindungen darstellt. Die nicht erfolgreichen C_2F_5 /Halogen-Austauschreaktionen sind offensichtlich auf die dort gewählten Reaktionsbedingungen und eingesetzten Elementhalogenverbindungen zurückzuführen (ungeeignete Lösungsmittel, relativ hartes Metallzentrum in EX_n). Vor allem die Reaktionsbedingungen sollten einen entscheidenden Einfluss auf die Lage des dynamischen Gleichgewichtes haben, in dem neben anderen die R_f -übertragende Silberspezies vorliegt.

W. Tyrra nutzte hingegen auf der Basis vorhergehender Untersuchungen [21, 22] die potentiellen oxidativen Eigenschaften von Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen aus (+306 mV für AgC_6F_5 und +156 mV für $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$), indem er AgCF_3 - und AgC_6F_5 -

Lösungen aus dem entsprechenden Trimethyl(perfluororganyl)silan und Silber(I)fluorid in Propionitril herstellte und sie mit Elementen der Gruppen 12 bis 16 zu entsprechenden Trifluormethylelement- und Pentafluorphenylelement-Verbindungen umsetzte [23-26], z. B.:



E = Zn, Cd, Hg, Se und Te für n = 2

E = Ga, In, As, Sb und Bi für n = 3

E = Sn für n = 4

Damit wurde ein neuer und - abgesehen von der präparativ aufwendigen Herstellung einiger Trimethyl(perfluororganyl)silane - sehr einfacher Syntheseweg sowohl für Perfluororganylsilber(I)- als auch für Perfluororganylelement-Verbindungen geebnet.

In Fortführung dieser Untersuchungen soll diese oxidative Perfluororganylierungsmethode auf weitere perfluorierte Liganden ausgeweitet werden, um neue Perfluororganylelement-Verbindungen zu synthetisieren und zu charakterisieren, und somit um zu überprüfen, ob sie im Gegensatz zu den oben erwähnten polaren Austauschreaktionen zwischen AgR_f und EX_n eine allgemein anwendbare oxidative Synthesemethode für Perfluororganylelement-Verbindungen darstellt.

Das Hauptaugenmerk bei der vorliegenden Arbeit wird sich auf die Darstellung und kristallographische Charakterisierung von neutralen Elementverbindungen mit dem 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyl-Liganden, $\text{E}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_n$, richten. Diesem Liganden wird auf der Basis theoretischer Rechnungen eine höhere Gruppenelektronegativität als die des isolobalen C_6F_5 -Liganden zugeschrieben [27]. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, inwieweit die Substitution der C_6F_5 - gegen die $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Gruppe Einfluss auf die Bindungsverhältnisse und die Stabilität der entsprechenden neutralen Elementverbindungen, $\text{E}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_n$, ausübt.

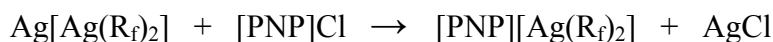
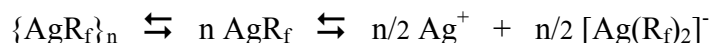
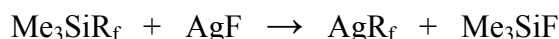
Ein spezieller Teil dieser Arbeit wird sich mit Reaktionen von den langkettigen Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen AgC_2F_5 , $\text{Ag}(n\text{-C}_3\text{F}_7)$ und $\text{Ag}(n\text{-C}_4\text{F}_9)$ mit dem Element Zinn beschäftigen.

Auf Grund der Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen [28], aber vor allem auf Grund der Tatsache, dass sie in Lösung, ähnlich den Silberhalogeniden [29] in dem oben erwähnten, von vielen Faktoren abhängigen dynamischen Gleichgewicht (Temperatur, Lösungsmittel, Silberionenkonzentration) vorliegen [20, 21, 30], ist die Isolierung einer nicht salzartigen Perfluororganylsilber(I)-Verbindung als Feststoff und deren kristallographische Strukturbestimmung nur in wenigen Fällen gelungen ($\text{Ag}(\text{i-C}_3\text{F}_7)\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ [30], $[\text{AgC}(\text{CF}_3)=\text{CF}_3]_4$ [31], $\text{AgC}_6\text{F}_5(\text{CH}_2\text{PPh}_3)$ [32], $\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ [25]). Daher wird auch in dieser Arbeit versucht, die ohnehin aus den entsprechenden Silanen und AgF sehr leicht zugänglichen und hier hauptsächlich als „in situ-Edukte“ eingesetzten Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen zu kristallisieren und röntgenographisch zu charakterisieren.

2 Diskussion der Ergebnisse

2.1 Darstellung neuer sowie bereits bekannter Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen

In der Literatur werden bislang vier spezifische Reaktionstypen zur Darstellung von Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen beschrieben. Ein zusammenfassender Überblick darüber findet sich in einem von W. Tyrra und D. Naumann 2004 veröffentlichten Übersichtsartikel [26]. Aufbauend auf der in der Einleitung bereits erwähnten, einfachsten Darstellungsmethode, die von dem entsprechenden Silan, Me_3SiR_f , und Silber(I)fluorid ausgeht [23-26], werden im Folgenden einige neue ($\text{R}_f = \text{C}_5\text{F}_4\text{N}$, C_2F_3), aber auch einige bereits bekannte Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen ($\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5$, C_6F_5) synthetisiert und zum Teil als stabile Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-Argentate, $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{R}_f)_2]$, isoliert und röntgenographisch untersucht.



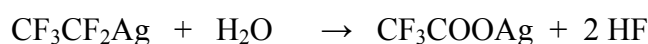
2.1.1 Umsetzungen von $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)$ mit AgF und die Kristallstruktur von $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$

Das System $\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5) \cdot \text{D} / [\text{Ag} \cdot n\text{D}][\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ (ganz allgemein: $\text{AgR}_f \cdot \text{D} / [\text{Ag} \cdot n\text{D}][\text{Ag}(\text{R}_f)_2]$, $\text{R}_f = \text{CF}_3$, C_2F_5 , $n\text{-C}_3\text{F}_7$, $i\text{-C}_3\text{F}_7$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$, C_6F_5 ; $\text{D} = \text{DMF}$, NEt_3) und die damit verbundenen, dynamischen Austauschprozesse zwischen den verschiedenen Formen der Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen wurden bereits von D. Naumann et al. ^{19}F - und ^{109}Ag -NMR-spektroskopisch eingehend in Lösung untersucht [20, 21]. Es wird daher im Folgenden lediglich auf einige Gemeinsamkeiten bzw. Besonderheiten eingegangen.

Bei der eigenen Darstellung von $\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5) \cdot \text{EtCN}$ aus $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ und AgF in Propionitril werden nahezu die gleichen ^{19}F -NMR-Ergebnisse wie in [20, 21] erhalten. Beispielsweise beträgt das relative Verhältnis von $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ zu $\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5) \cdot \text{EtCN}$ in Propionitril bei

Raumtemperatur 2,3 : 1 und ist damit vergleichbar mit dem dort für das System $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]/\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)\cdot\text{DMF}$ in DMF bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gefundenen (2 : 1).

Eine nicht unwesentliche Nebenreaktion, die hier in Propionitril immer auftritt und in [20, 21] bei der Darstellung von $\text{AgC}_2\text{F}_5\cdot\text{D}$ aus $\text{Cd}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ -Komplexen und AgNO_3 in DMF oder in Et_3N nicht beobachtet wurde, ist die Zersetzung der neutralen Ag-Spezies, $\text{AgC}_2\text{F}_5\cdot\text{EtCN}$, zu einem CF_3 -Derivat, das im ^{19}F -NMR-Spektrum Resonanz bei $\delta(\text{CF}_3) = -73,6$ (s) mit $^1J_{\text{CF}} \approx 290$ Hz und $^2J_{\text{CF}} \approx 36$ Hz zeigt, und bei dem es sich um Silbertrifluoracetat, AgOCOCF_3 , handeln könnte [33]:



Dieser Abbau der C_2F_5 -Gruppe ist wahrscheinlich in erster Linie auf die Art des Lösungsmittels zurückzuführen, da er in eigenen Untersuchungen in Triethylamin nicht beobachtet wird. Es kann also vermutet werden, dass Propionitril im Vergleich zu DMF und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ die neutrale Silberverbindung nicht elektronisch genug stabilisiert und nicht sterisch wirkungsvoll gegen Angriffe durch O-Nukleophile (z. B. H_2O) abschirmt. Dies lässt sich mit den Donorzahlen (EtCN : 16, DMF: 24, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$: 32) [34] sowie mit den unterschiedlichen Raumbeanspruchungen dieser drei Lösungsmitteln erklären.

Der Versuch, $\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)$ in Propionitril mit Triphenylphosphan zu komplexieren und somit als $\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zu isolieren, gelingt entgegen Literaturangaben [35] nicht und führt vielmehr zur Verstärkung der oben beschriebenen Zersetzung. Dies dürfte ebenfalls an dem gewählten Lösungsmittel oder an im Triphenylphosphan eventuell enthaltenden Verunreinigungen liegen. Weitere Versuche, einen elementaranalysierbaren Feststoff oder gar Einkristalle einer neutralen Verbindung aus dem Gleichgewichtssystem $\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)\cdot\text{D}/[\text{Ag}\cdot\text{nD}][\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ zu isolieren, blieben erfolglos.

Wie aber in der Literatur bereits berichtet wurde, können derartige Gleichgewichte - bei denen auch das Vorliegen polymerer Aggregate angenommen wird - durch so genannte Strukturbrecher [30] oder durch geeignete, große und schwach koordinierende Kationen [23] auf die Seite des Argentates unter Umständen komplett verschoben und somit handhabbare und kristallisierbare Formen, $[\text{Kat}][\text{Ag}(\text{R}_f)_2]$, isoliert werden.

Bei der Umsetzung von $(\text{AgF}/\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_5)$ mit $[\text{PNP}]\text{Cl}$ in einem molaren Verhältnis von ca. 2 : 1 in Propionitril konnte nach Trennung des ausgefallenen AgCl ein farbloser und teilweise einkristalliner Feststoff aus der Reaktionslösung erhalten werden. Das ^{19}F -NMR-Spektrum dieses Feststoffes in DMF-d_7 zeigt neben den Signalen für das oben als AgOCOCF_3 postulierte Zersetzungsprodukt hauptsächlich vier Signale für zwei Pentafluorethylsilber(I)-Verbindungen (Tab. 2-1), von denen eine mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse als $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ identifiziert werden konnte (s. u.). Die Frage, ob es sich bei der zweiten C_2F_5 -Verbindung um ein gemischtes Argentat ($[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}]$) oder, in Folge erneuter Gleichgewichtseinstellung beim Auflösen in DMF, um die neutrale Form $\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)$ handelt, kann auf Grund der vorliegenden ^{19}F -NMR-Spektren nicht beantwortet werden. Auch der Vergleich eigener ^{19}F -NMR-Daten mit denen aus der Literatur [20, 21] kann diese Frage nicht eindeutig klären, da die Reaktions- und Messbedingungen nicht identisch sind (hier: Umsetzungen ausschließlich in EtCN und ^{19}F -NMR-Messungen in DMF-d_7 bei RT; dort: DMF als Lösungsmittel und ^{19}F -NMR-Messungen in DMF-d_7 bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$). Gegen die Hypothese der neutralen Pentafluorethylsilber-Verbindung spricht jedoch das hier aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum berechnete relative Verhältnis von 1 zu weniger als 1, während $\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)$ und $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ in stark polaren Lösungsmitteln wie DMF [20, 21] und EtCN in der Regel in einem Verhältnis von ca. 1 : 2 im Gleichgewicht vorliegen.

Tab. 2-1: ^{19}F -NMR-Daten des kristallinen Feststoffes in DMF-d_7 , gemessen bei RT

δ [ppm]	rel. Integ.	Kopplung* [Hz]	Zuordnung
-83,2 (-83,6)	0,96	$^3J_{\text{AgF}} \approx 7$ (7)	$[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-83,5 (-83,7)	1,36	$^3J_{\text{AgF}} = --$ (8)	$\text{AgCF}_2\text{CF}_3 \cdot \text{D}$ oder $[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{Cl}]^-$
-106,7 (-108,2)	1 (1)	$^2J_{\text{AgF}} \approx 63$ (62)	$\text{AgCF}_2\text{CF}_3 \cdot \text{D}$ oder $[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{Cl}]^-$
-111,5 (-111,8)	0,7 (2)	$^2J_{\text{AgF}} \approx 47$ (51)	$[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$

In runden Klammern sind die entsprechenden Literaturdaten für $\text{AgC}_2\text{F}_5/[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ gegenübergestellt [20, 21] (gemessen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in DMF-d_7 nach Fällung der „freien“ Ag-Ionen mit Rbl).

* $^nJ(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F})$

Allerdings sei noch mal darauf verwiesen, dass diese Vergleiche - auf Grund der Temperatur-, Lösungsmittel- und Silberionenkonzentrationsabhängigkeit dieses Gleichgewichtes - nur bei sehr vergleichbaren Reaktions- und Messbedingungen zulässig sind.

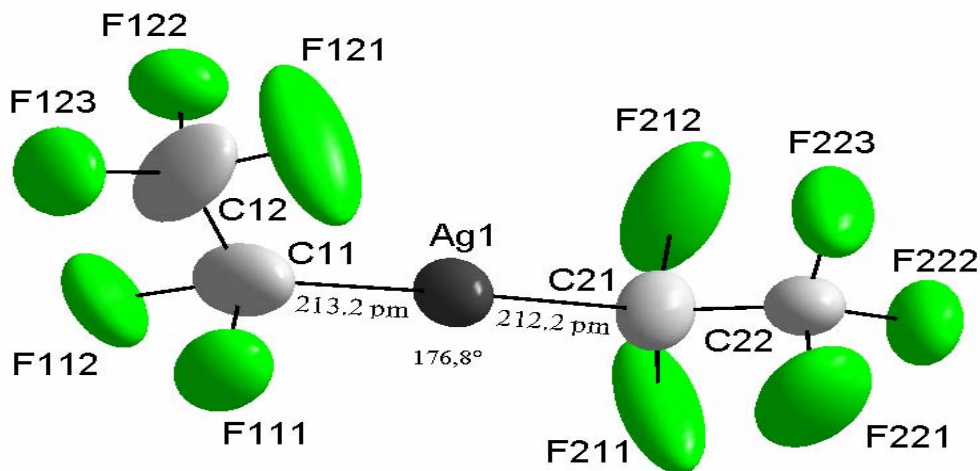


Abb. 2-1: Molekülstruktur des Anions von $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$

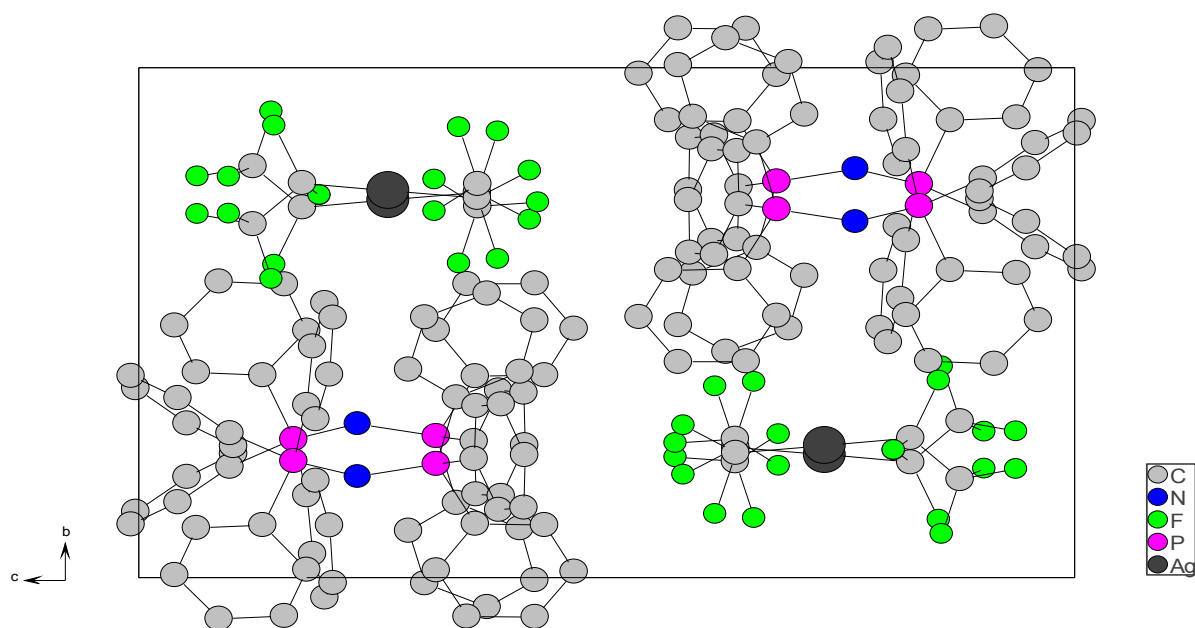


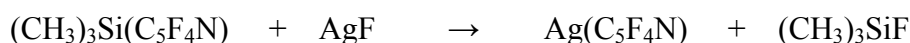
Abb. 2-2: Projektion der Elementarzelle von $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ entlang $[100]$

Die Kristallstruktur von $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ ($a = 1983,3(2)$ pm, $b = 1160,0(2)$ pm, $c = 1708,3(2)$ pm, $\beta = 109,66(1)^\circ$, $Z = 4$) ist in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) gelöst worden. Das $[\text{PNP}]$ -Kation zeigt keine strukturellen Besonderheiten. Die Anionen sind in einem für $[\text{PNP}]$ -Salze typischen Kationen-Netzwerk ohne signifikante F-H-Wechselwirkungen eingelagert.

Wie aus Abbildung 2-1 ersichtlich ist und analog zu den bisher in der Literatur strukturell beschriebenen Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen (s. Kap. 2.1.3, Tab. 2-2), sind die Ag-Atome, hier mit einem (C-Ag-C)-Bindungswinkel von $176,9^\circ$, nahezu linear von zwei perfluorierten Liganden koordiniert. Die Ag-C-Abstände liegen mit 212 und 213 pm ebenfalls in einem charakteristischen Bereich, woraus sich schließen lässt, dass die Elektronendichteverteilung an einem Silberatom in derartigen Perfluororganylsilber(I)-Verbindung unabhängig von der Art der kovalent gebundenen perfluorierten Reste ist (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A1-2 im Anhang). Abweichungen in den C-F-Abstände (129-156 pm) können, obwohl die Messung bei 150 K erfolgte, auf die hohe thermische Beweglichkeit der elektronenreichen Fluoratome in den C_2F_5 -Einheiten zurückgeführt werden. Dies schlägt sich in den nicht besonders guten R-Werten der Strukturverfeinerung nieder.

2.1.2 Darstellung von 4-Tetrafluorpyridylsilber(I), AgC_5F_4N

Bei der Reaktion von AgF mit $(CH_3)_3Si(C_5F_4N)$ im molaren Verhältnis 1 : 1,05 werden im ^{19}F -NMR-Spektrum der Propionitril-Lösung neben den Resonanzen für $(CH_3)_3SiF$ ($\delta = -157,0$ (m)), für das Hydrolyseprodukt C_5HF_4N ($\delta(F-2,6) = -92,7$ (s, breit), $\delta(F-3,5) = -140,0$ (m)) und für überschüssiges $(CH_3)_3Si(C_5F_4N)$ ($\delta(F-2,6) = -94,7$ (m), $\delta(F-3,5) = -130,8$ (m)), die Signale für eine „einheitliche“ $Ag(C_5F_4N)$ -Verbindung bei $\delta(F-2,6) = -98,9$ (m) und $\delta(F-3,5) = -114,1$ (m) mit $^1J(^{13}C-^{19}F) = 228$ Hz detektiert.



Im Gegensatz zu den Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen [20, 21, 30] und ähnlich AgC_6F_5 [21] oder „ $Ag(CF=CF_2)$ “ (s. Kap. 2.1.5), wird hier weder eine Dublettierung der Signale durch eine Silber-Fluor-Kopplung noch das Auftreten einer weiteren Signalgruppe beobachtet. Offensichtlich erfolgen die Austauschprozesse ($2AgR_f \rightleftharpoons Ag^+ + [Ag(R_f)_2]^-$) bei Perfluoraryl- und Perfluoralkenylsilber(I)-Verbindungen noch viel schneller auf der NMR-Zeitskala als bei den Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen.

Der aus der Reaktionslösung nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum (Me_3SiF , C_5HF_4N , $EtCN$) zurückbleibende, farblose, nicht kristalline und in Dichlormethan schlecht lösliche Feststoff ist im Gegensatz zu $AgC_6F_5 \cdot EtCN$ [25] sehr licht-, luft- und

feuchtigkeitsempfindlich. Er verfärbt sich an der Luft rasch gelb, später schwarz. Dies ist nicht verständlich, wenn man bedenkt, dass die homologe C_6F_5 -Verbindung, $AgC_6F_5 \cdot EtCN$, im Feststoff relativ stabil und in Propionitril sehr kristallisationsfreudig ist und, dass zwischen den beiden Aryl-Liganden, C_6F_5 und C_5F_4N , keine gravierenden Unterschiede in den elektronischen und sterischen Eigenschaften bestehen. Es ist nach zahlreichen, fehlgeschlagenen Kristallisationsversuchen zwar gelungen, Einkristalle davon aus einer gesättigten Propionitril-Lösung zu ziehen, deren röntgenographische Untersuchung blieb jedoch erfolglos.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Feststoffes in (CD_2Cl_2/CD_3CN^*) weist mit folgenden Resonanzen und ^{13}C - ^{19}F -Kopplungen stark auf das Propionitril-Addukt, $Ag(C_5F_4N) \cdot EtCN$, hin:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
152,0	t	$^2J(^{13}C-^{19}F) = 76$	C-4
145,8	dm	$^1J(^{13}C-^{19}F) = 228$	C-3,5
142,5	dm	$^1J(^{13}C-^{19}F) = 247$	C-2,6
121,3	t		$CH_3CH_2\underline{C}N$
10,7	tq		$CH_3\underline{C}H_2CN$
10,1	qt		$\underline{C}H_3CH_2CN$

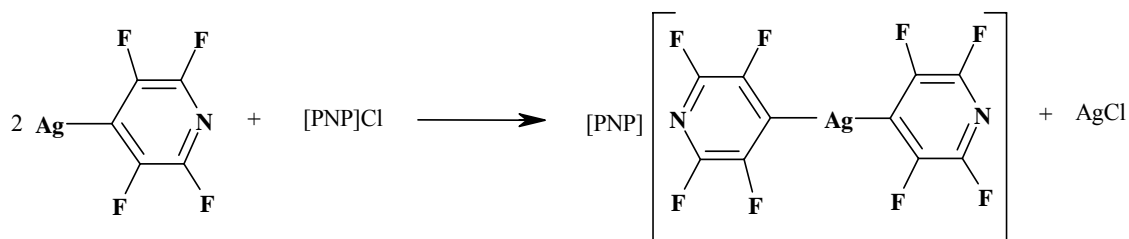
* Der Probe wurden einige Tropfen CD_3CN zugesetzt, da der Feststoff in CD_2Cl_2 schwerlöslich ist.

Das negative ESI-Massenspektrum von $Ag(C_5F_4N)$ in MeCN zeigt eindeutige Isotopenmuster für $[Ag_2(C_5F_4N)_3]^-$ (m/z : 665 (100 %)) und $[Ag(C_5F_4N)_2]^-$ (m/z : 407 (76 %)). Ein sehr schwacher Peak bei m/z : 924 (3 %) deutet auf das Ion $[Ag_3(C_5F_4N)_4]^-$ hin. Diese massenspektrometrischen Befunde weisen auf eine polymere Struktur bzw. auf komplexe Austauschprozesse in Lösung hin. Eine oligomere bzw. polymere Struktur im Festkörper wird durch die Kristallstrukturen von $[AgC_6F_5 \cdot EtCN]_n$ [25] und $[AgC(CF_3)=CF_3]_4$ [31] gestützt.

2.1.3 Darstellung und Kristallstruktur von $[PNP][Ag(C_5F_4N)_2]$

Wird eine Lösung von $Ag(C_5F_4N) \cdot EtCN$ in Propionitril unmittelbar nach deren Herstellung mit $[PNP]Cl$ im molaren Verhältnis 2 : 1 umgesetzt, findet eine nahezu vollständige Umsalzung zu dem feuchtigkeits- und hydrolysestabilen Argentat $[PNP][Ag(C_5F_4N)_2]$ statt (Ausbeute von ca. 96 %, bezogen auf AgF). Aus dieser hohen Ausbeute lässt sich für die

Bildung des als Feststoff nicht isolierbaren „ $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})\cdot\text{EtCN}$ “ auf einen quantitativen Umsatz schließen.



Die ¹⁹F-NMR-Resonanzen für [PNP][Ag(C₅F₄N)₂] in Propionitril ($\delta(\text{F-2,6}) = -99,4$ (m), $\delta(\text{F-3,5}) = -114,8$ (m) mit $^1\text{J}(^{13}\text{C-}^{19}\text{F}_{3,5}) = 230$ Hz) sind gegenüber denen für (Ag(C₅F₄N)/Ag[Ag(C₅F₄N)₂]) im gleichen Lösungsmittel ($\delta(\text{F-2,6}) = -98,9$ (m) und $\delta(\text{F-3,5}) = -114,1$ (m) mit $^1\text{J}(^{13}\text{C-}^{19}\text{F}_{3,5}) = 228$ Hz) lediglich um ca. 0,6 ppm zu hohem Feld verschoben, was die Vermutung nahe legt, dass 4-Tetrafluoropyridylsilber(I) in Propionitril primär in ionischer Form, Ag[Ag(C₅F₄N)₂], vorliegt.

Farblose Einkristalle von [PNP][Ag(C₅F₄N)₂] wurden durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂/(C₂H₅)₂O und Lagerung über einige Tage bei -20 °C erhalten.

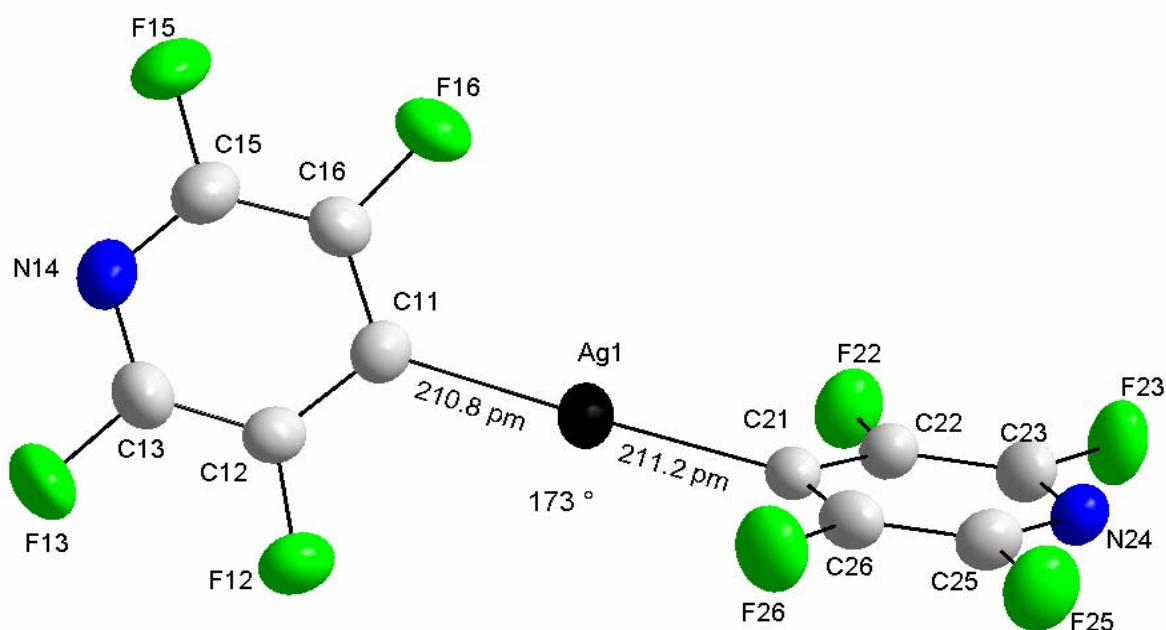


Abb. 2-3 : Molekülstruktur des Anions von [PNP][Ag(C₅F₄N)₂]

Die Kristallstruktur von $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]$ ($a = 983,0(1)$ pm, $b = 1890,1(1)$ pm, $c = 2403,8(2)$ pm, $\beta = 114,24(1)^\circ$, $Z = 4$) ist in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) gelöst worden. Das $[\text{PNP}]$ -Kation zeigt keine strukturellen Besonderheiten. Die Anionen sind auch hier in den Kanälen des für $[\text{PNP}]$ -Salze typischen Kationengitter ohne signifikante F-H-Wechselwirkungen eingelagert.

Analog zu den anderen Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen (s. Tab. 2-2) sind die Ag-Atome in dem $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]^-$ -Anion nahezu linear von den beiden perfluorierten Pyridylringen koordiniert, was sich in dem Winkel C-Ag-C von 173° widerspiegelt (Abb. 2-3). Hierbei sind die beiden Aryl-Liganden in einem Torsionswinkel von ca. 83° zueinander angeordnet. Der interatomare Abstand Ag-C liegt mit 211 pm ebenfalls in einem für Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen typischen Bereich (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: siehe Tabelle A2-2 im Anhang).

Das $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]^-$ -Anion zeigt damit nahezu den gleichen strukturellen Aufbau wie in einer der beiden kristallographisch unabhängigen Einheiten des isovalenten Hg-Derivates, $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (Kap. 2.4.3).

Tab. 2-2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel kristallographisch charakterisierter Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen

Verbindung	Ag-C [pm]	C-Ag-C [$^\circ$]	Literatur
$\text{Ag}(i\text{-C}_3\text{F}_7)\cdot\text{MeCN}$	210	--	[30]
$[\text{Rh}(\text{dppe})_2][\text{Ag}(i\text{-C}_3\text{F}_7)_2]$	201 / 219	170	[30]
$\text{AgC}_6\text{F}_5(\text{CH}_2\text{PPh}_3)$, triklin	210 / 214	178	[32]
$\text{AgC}_6\text{F}_5(\text{CH}_2\text{PPh}_3)$, monoklin	210 / 213	175	[32]
$[\text{AgC}(\text{CF}_3)=\text{CFCF}_3]_4$	210	167	[31]
$\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)\cdot\text{EtCN}$	213	180	[25]
$[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{CF}_3)\text{Cl}]$	207	177 (C-Ag-Cl)	[23]
$[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$	212 / 213	177	[*]
$[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]$	211	173	[*]

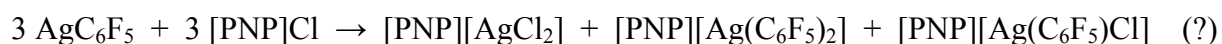
[*] vorliegende Arbeit

2.1.4 Versuch zur Darstellung von $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$. Kristallstruktur von $[\text{PNP}]_2[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]$

Obwohl $\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)$ und einige Salze mit dem $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ -Anion seit 1970 bekannt sind [17, 22, 36], sind bisher keinerlei Hinweise auf die Struktur des $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ -Anions in der Literatur zu finden. Es konnten bislang nur die Kristallstrukturen der neutralen Verbindungen $\text{AgC}_6\text{F}_5(\text{CH}_2\text{PPh}_3)$ [32] und $\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)\cdot\text{EtCN}$ [25] gelöst werden. Unter Berücksichtigung der erfolgreichen Kristallisation von $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_3\text{F}_4\text{N})_2]$ (Kap. 2.1.3) wird hier in einer Testreaktion versucht, Einkristalle des homologen C_6F_5 -Argentates zu erhalten und röntgenographisch zu untersuchen.

In einem analogen Versuch wie in Kapitel 2.1.3, diesmal aber mit $(\text{AgF}/\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5)$ und $[\text{PNP}]\text{Cl}$ und in einem anderen molaren Verhältnis als dort (2 : 1,5 statt 2 : 1), entsteht nach einer Reaktionszeit von ca. 16 Stunden in Propionitril neben sehr geringen Mengen eines C_6F_5 -Argentates ($\delta(\text{F-2,6}) = -106,4$ (m), $\delta(\text{F-4}) = -161,2$ (t), $\delta(\text{F-3,5}) = -162,5$ (m)) hauptsächlich das Fluor-freie Argentat $[\text{PNP}]_2[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]$, dessen Struktur kristallographisch gelöst werden konnte (s. u.).

Auf Grund des Chloridionen-Überschusses und in Anlehnung an die Ergebnisse der analogen Reaktion von AgCF_3 mit $[\text{PNP}]\text{Cl}$ [23, 24] könnte es sich bei dem C_6F_5 -Argentat, außer dem erhofften $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, auch um das heteroleptische Argentat $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}]$ handeln. Das kovalent gebundene Silber(I) hat sich hier offensichtlich zum größten Teil aus dem System $(\text{AgC}_6\text{F}_5/\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2])$ abgelöst und mit dem gefällten Silberchlorid das stabilere Chloroargentat $[\text{PNP}]_2[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]$ gebildet:



Die Ursachen für diese unselektive Umsalzung zum $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ sind, abgesehen von der Gleichgewichtsproblematik der Silber(I)-Verbindungen [20, 30], auf die gewählten Reaktionsbedingungen zurückzuführen, nämlich auf den Überschuss an $[\text{PNP}]\text{Cl}$ und auf die lange Reaktionszeit. Zudem war das eingesetzte Silan nicht von Wasser und anderen Verunreinigungen frei, was möglicherweise dazu führte, dass $[\text{PNP}]\text{Cl}$ in einem noch größeren Überschuss vorgelegen haben könnte.

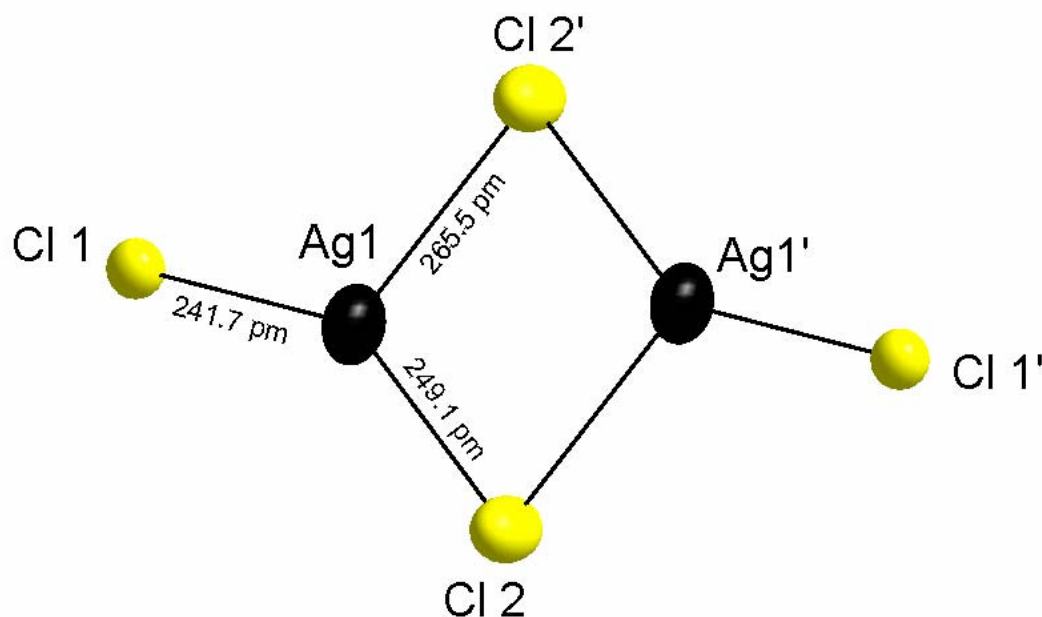


Abb. 2-4: Molekülstruktur des Anions von $[\text{PNP}]_2[\text{ClAg}(\mu\text{-Cl})_2\text{AgCl}]$

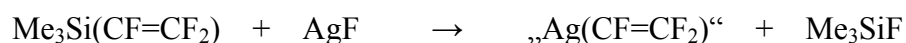
Die Kristallstruktur von $[\text{PNP}]_2[\text{ClAg}(\mu\text{-Cl})_2\text{AgCl}]$ ($a = 1954,0(1)$ pm, $b = 1592,6(1)$ pm, $c = 2016,0(1)$ pm, $Z = 8$) ist in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61) gelöst worden. Die Anionen sind in dem $[\text{PNP}]$ -Kationennetzwerk ohne signifikante Anion-Kation-Wechselwirkungen eingelagert.

Wie Abbildung 2-4 zeigt, liegt das $[\text{AgCl}_2]^-$ -Anion dimer vor; hierbei wird das Silberatom von zwei verbrückenden und einem terminalen Cl-Liganden verzerrt trigonal koordiniert. Die zwei Ag-Atome – mit einem interatomaren $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstand von 334,1 pm - spannen mit den verbrückenden Cl-Liganden einen Rhombus auf, in dessen Zentrum sich ein Inversionszentrum befindet, wodurch die terminalen Cl-Liganden ineinander überführt werden können. Der terminale Ag-Cl-Bindungsabstand ist mit 241,7 pm kürzer als die Ag-Cl-Kanten des Parallelogramms (249,1 pm und 265,5 pm). Die Verzerrung des $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2]$ -Parallelogramms wird mit den inneren Bindungswinkel von $80,9^\circ$ (Ag-Cl-Ag) und $99,1^\circ$ (Cl-Ag-Cl) dokumentiert (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A1-3 im Anhang). Der strukturelle Aufbau des $[\text{ClAg}(\mu\text{-Cl})_2\text{AgCl}]^{2-}$ -Anions ist mit denen in $[\text{Kat}]_2[\text{ClAg}(\mu\text{-Cl})_2\text{AgCl}]$ vergleichbar (Kat: PPh_4 [37], AsPh_4 [38], $\text{Bi}(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_4$ [39]).

2.1.5 Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_3)$ mit AgF

Obwohl zahlreiche Trifluorvinylelement-Verbindungen [40] und Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen [20-25, 30-32, 41] in der Literatur beschrieben und eingehend untersucht worden sind, ist Trifluorvinylsilber(I) bislang unbekannt. Das Cu-Homologe, $\langle\text{CuCF}=\text{CF}_2\rangle$, ist hingegen bereits ^{19}F -NMR-spektroskopisch charakterisiert und als sehr wirksames intermediäres Trifluorvinylierungsmittel beschrieben worden [42].

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von AgF mit $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CF}=\text{CF}_2)$ in Propionitril wird im ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach einer Reaktionszeit von ca. 2 Stunden bei Raumtemperatur die selektive Bildung einer AgC_2F_3 -Spezies beobachtet.

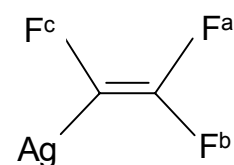


Nach vollständiger Vakuumdestillation aller flüchtigen Bestandteile (Me_3SiF , $\text{CHF}=\text{CF}_2$ und EtCN) bleibt ein weiß-gelblicher, in CD_2Cl_2 , CDCl_3 , THF-d_8 und CD_3CN schwerlöslicher Feststoff zurück.

In den ^{19}F -NMR-Spektren dieses Rückstandes in EtCN , THF-d_8 bzw. CDCl_3 werden neben ganz schwachen Signalen für das Hydrolyseprodukt CHF_2 die in Tabelle 2-3 aufgeführten Resonanzen (Dubletts von Dubletts) mit den entsprechenden Fluor-Fluor-Kopplungen detektiert.

Tab. 2-3: ^{19}F -NMR-Daten von „ $\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_3)$ “ in verschiedenen Lösungsmitteln

LM	δ ($\text{F}^a / \text{F}^b / \text{F}^c$) in ppm	$J_{ab} / J_{ac} / J_{bc}$ in Hz
EtCN	-77,0 / -114,9 / -173,0	62 / 39 / 102
THF-d_8	-73,3 / -114,1 / -175,7	54 / 39 / 103
CDCl_3	-61,9 / -106,1 / -175,8	35 / 38 / 105



Auffällig ist die signifikante Lösungsmittelabhängigkeit der ^{19}F -NMR-Daten, insbesondere für das zum Silberatom trans-stehende Fluoratom. Beim Übergang von Chloroform zu Propionitril wird für F^a eine Hochfeldverschiebung von 15 ppm sowie eine Vergrößerung des Betrages der $^2J(\text{F}^a-\text{F}^b)$ -Kopplungskonstanten um 27 Hz beobachtet. In Anlehnung an die für

Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen bekannte Lösungsmittelabhängigkeit des Gleichgewichtes ($2 \text{ AgC}_{2n}\text{F}_{2n+1} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + [\text{Ag}(\text{C}_{2n}\text{F}_{2n+1})_2]$) [20, 30], liegt hier die Vermutung nahe, dass Trifluorvinylsilber(I) in unpolaren, nicht solvatisierenden Lösungsmitteln wie CHCl_3 ebenfalls in einer neutralen Form vorliegt, während in schwach bis sehr polaren Lösungsmitteln mit Donoreigenschaften die ionische Spezies $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_3)_2]^-$ überwiegt. Wie bei AgC_6F_5 [21] und $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ (Kap. 2.1.2) ist aber das sonst ^{19}F -NMR-spektroskopisch stets beobachtete Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Formen der Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen hier nicht detektierbar. ^{19}F -NMR-Messungen bis $-100\text{ }^\circ\text{C}$ in THF-d_8 lassen zwar keine Silber-Fluor-Kopplungen erkennen, die Verbreiterung der Signale sowie das Auftreten neuer, sehr intensitätsschwacher und breiter Signale dicht neben den Hauptsignalen bei Messtemperaturen unterhalb von $-70\text{ }^\circ\text{C}$ können jedoch als Indizien für extrem schnelle Austauschprozesse ($2 \text{ AgC}_2\text{F}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + [\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_3)_2]^-$) angesehen werden.

Des Weiteren zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des stark getrockneten Rückstandes in CDCl_3 deutlich die Signale für EtCN , was auf ein Propionitril-Addukt hinweist, wie dies bei sämtlichen, bislang bekannten donorstabilisierten Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen der Fall ist. Die entsprechenden ^{13}C -Signale für EtCN werden jedoch im ^{13}C -NMR-Spektrum in THF-d_8 nicht detektiert, was vielleicht auf die sehr geringe Löslichkeit dieser Verbindung in schwach polaren Lösungsmitteln zurückzuführen ist.

Das EI-Massenspektrum des Feststoffes weist mit den schwachen Peaks für $[\text{Ag}_4(\text{C}_2\text{F}_3)_4]^+$ (m/z : 756 (10 %)), $[\text{Ag}_4(\text{C}_2\text{F}_3)_3]^+$ (m/z : 675 (6 %)), $[\text{Ag}_3(\text{C}_2\text{F}_3)_3]^+$ (m/z : 567 (1 %)), $[\text{Ag}_3(\text{C}_2\text{F}_3)_2]^+$ (m/z : 485 (8 %)) und $[\text{Ag}_3(\text{C}_2\text{F}_3)]^+$ (m/z : 405 (2 %)) auf eine tetramere Struktur im Feststoff hin, wie sie bereits für die analogen, in der Literatur bislang kristallographisch beschriebenen Tetrameren $[\text{AgC}(\text{CF}_3)=\text{CF}(\text{CF}_3)]_4$ [31] und auch $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5)]_4(\eta^2\text{-Toluol})$ [43] gefunden wurde.

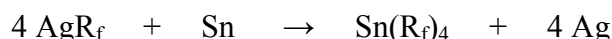
Es konnten zwar farblose Einkristalle aus Propionitril erhalten werden; eine kristallographische Untersuchung war auf Grund deren Empfindlichkeit jedoch nicht möglich.

Weitere Untersuchungen zur eindeutigen Identifizierung dieser Perfluorvinylsilber-Verbindung wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt, so dass zum jetzigen Zeitpunkt keine gesicherten Aussagen über ihre genaue Zusammensetzung gemacht werden können.

2.2 Umsetzungen von Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen mit Zinn



In der Perfluororganylzinn(IV)-Chemie sind nur wenige homoleptische Stannane, $Sn(CF_3)_4$ [44], $Sn(n-C_3F_7)_4$ [45], $Sn(C_6F_5)_4$ [46-49] und $Sn(C_2F_3)_4$ [50], bekannt. Daher sollten in einem Teil dieser Arbeit Versuche unternommen werden, z. B. die fehlenden Glieder $Sn(C_2F_5)_4$ und $Sn(n-C_4F_9)_4$ oxidativ aus den entsprechenden Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen, AgR_f , und Zinn zu synthetisieren und weitgehend zu charakterisieren.



Wie aber im Folgenden beschrieben wird, reichen die Oxidationspotentiale der eingesetzten Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen offensichtlich nicht aus, um Zinn unter schonenden Reaktionsbedingungen bis zur formalen Oxidationsstufe IV zu oxidieren. Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Reaktionen von AgR_f ($R_f = C_2F_5, n-C_3F_7, n-C_4F_9$) mit Zinn und die daran anschließenden Folgereaktionen mit Quecksilber liefern unabhängig von dem Perfluoralkylrest C_nF_{2n+1} sehr vergleichbare Ergebnisse und werden daher nur für $R_f = C_2F_5$ ausführlich diskutiert. Die analoge Umsetzung mit der Perfluorarylsilber-Verbindung AgC_3F_4N wird in Kapitel 2.6.2 gesondert diskutiert.

2.2.1 Umsetzung von $Ag(C_2F_5) \cdot EtCN$ mit Zinn

Bei der Umsetzung von $Ag(C_2F_5) \cdot EtCN$ mit α -Zinn in einem molaren Verhältnis von ca. 4 : 1 werden im ^{19}F -NMR-Spektrum der Propionitril-Lösung, neben den äußerst schwachen Signalen für das Hydrolyseprodukt CHF_2CF_3 , hauptsächlich die Signale für eine neue Pentafluorethylzinn-Verbindung bei $\delta(CF_3) = -83$ (s) mit $^3J(^{19}F-^{119}Sn) = 42$ Hz und $\delta(CF_2) = -116,3$ (s) mit $^2J(^{19}F-^{119}Sn) = 143$ Hz detektiert. Bei den meisten Ansätzen werden allerdings dicht neben diesen Hauptsignalen oft zwei weitere, intensitätsschwache Signale für ein „zweites“ C_2F_5 -Zinnderivat beobachtet ($\delta(CF_3) = -82,1$ (s) und $\delta(CF_2) = -116,7$ (s) mit $^2J(^{19}F-^{119}Sn) = 121$ Hz). Die Reaktion ist also nicht immer reproduzierbar und scheint von der eingesetzten Zinn-Menge und/oder von der Zinn-Modifikation abhängig zu sein. Abbildung 2-5 zeigt ein ^{19}F -NMR-Spektrum des Produktes, das sich bei einem von zahlreichen Ansätzen nahezu und ausnahmsweise selektiv gebildet hat.

Die Verbindung fällt als rotbraunes Öl an, ist nur in Lösung und unter Schutzgasatmosphäre handhabbar und ist somit und auch wegen des oben erwähnten „Nebenproduktes“ für eine Elementaranalyse nicht geeignet.

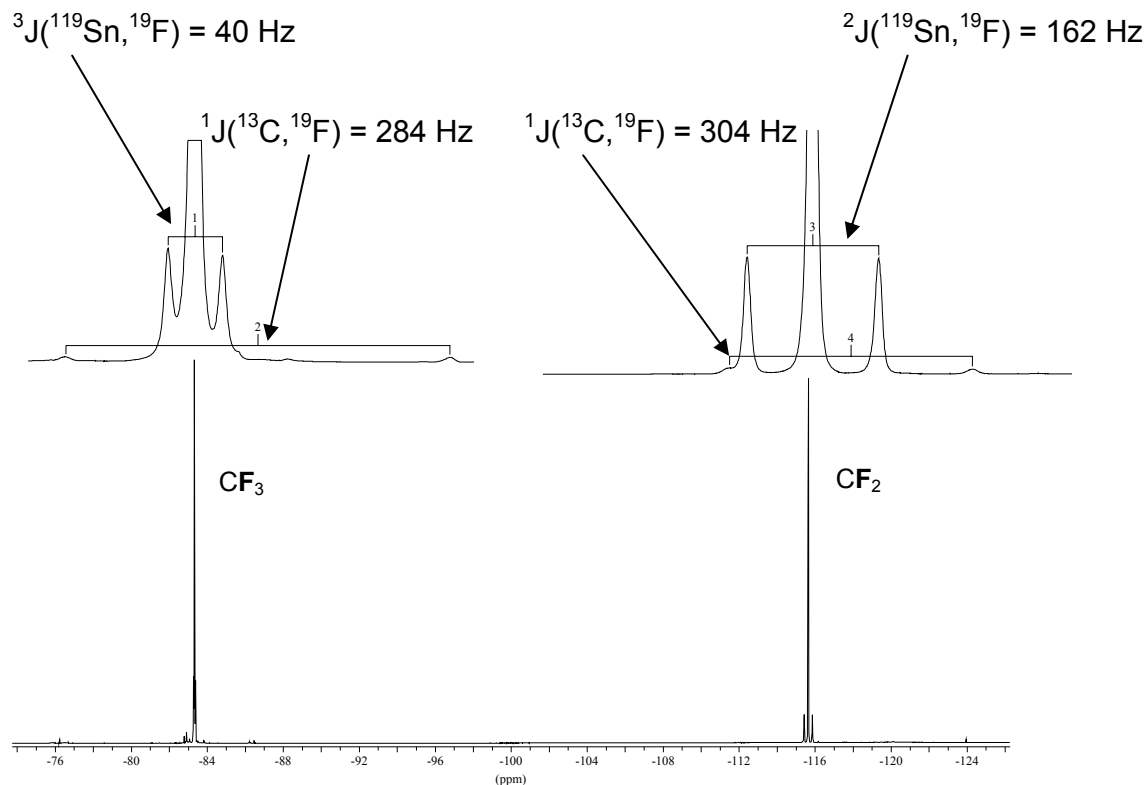
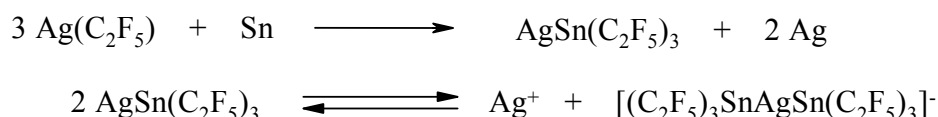


Abb. 2-5: ^{19}F -NMR-Spektrum von „ $\text{AgSn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ “ (CD_2Cl_2 , RT)

Tetrakis(pentafluorethyl)zinn(IV), $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$, wird auf Grund der hier gefundenen (143 Hz in EtCN, 159-162 Hz in THF- d_8 und CD_2Cl_2) und für Sn(IV)-Verbindungen atypischen $^2\text{J}(\text{Sn}^{119}\text{-}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten ausgeschlossen. Diese beträgt bei dem in der Literatur beschriebenen homologen $\text{Sn}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_4$ 387 Hz [45] und ist bei CF_3 -substituierten Sn(IV)-Derivaten noch viel größer (über 540 Hz) [51]. N. Jahn beobachtete im Rahmen seiner Dissertation ein ähnliches Verhalten der $^2\text{J}(\text{Sn}^{119}\text{-}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante beim Übergang von CF_3 -substituierten Stannanen zu den entsprechenden Stannat(II)-Komplexen $[\text{Sn}(\text{CF}_3)_3]^-$ (64 Hz) und $[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{CF}_3)_3)_2]^-$ (140 Hz) [52].

Die Tatsache, dass die ^{19}F -NMR-Spektren auch bei Messungen bis $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ keine ^2J -Fluor-Silber-Kopplungen mehr erkennen lassen, spricht, neben dem Auftreten von Zinn-Satelliten, eindeutig für die formale Insertion des Sn-Atoms in die Ag-C-Bindung der Pentafluorethylsilber-Verbindung. Offensichtlich bleibt die Oxidation des Zinns trotz längerer

Reaktionszeiten und erhöhter Temperatur auf einer in Lösung relativ stabilen Sn(II)-Zwischenstufe stehen, die als donorstabilisiertes Tris(pentafluorethyl)stannylsilber, $\text{AgSn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3 \cdot \text{EtCN}$, und/oder - auf Grund der Gleichgewichtseinstellung bei Silber(I)-Komplexen - als Silberbis[tris(pentafluorethyl)stannyl]argentat, $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3)_2]$, postuliert werden kann:



Auch die Temperaturabhängigkeit der ^{19}F -NMR-Daten der CF_2 -Gruppe (s. Tab. 2-4), die verbreiterten Sn-Satelliten in den ^{19}F -NMR-Spektren und die komplexen Multipletts in den ^{119}Sn -NMR-Spektren (z. B. Abb. 2-6) deuten auf dynamische Austauschprozesse zwischen neutralen und ionischen Ag-Spezies hin, die auch bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ nicht eingefroren werden können.

Tab. 2-4: Temperaturabhängige ^{19}F -NMR-Daten der CF_2 -Gruppe in „ $\text{AgSn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ “ (THF-d_8):

T [$^\circ\text{C}$]	-70	-60	-50	-40	-30	-20	-10	0	10	23
$\delta(\text{CF}_2)$	-117,0	-116,8	-116,7	-116,6	-116,4	-116,3	-116,2	-116,0	-115,9	-115,8
$^2J_{\text{SnF}}$ [Hz]	130	133	137	141	144	147	150	154	156	159

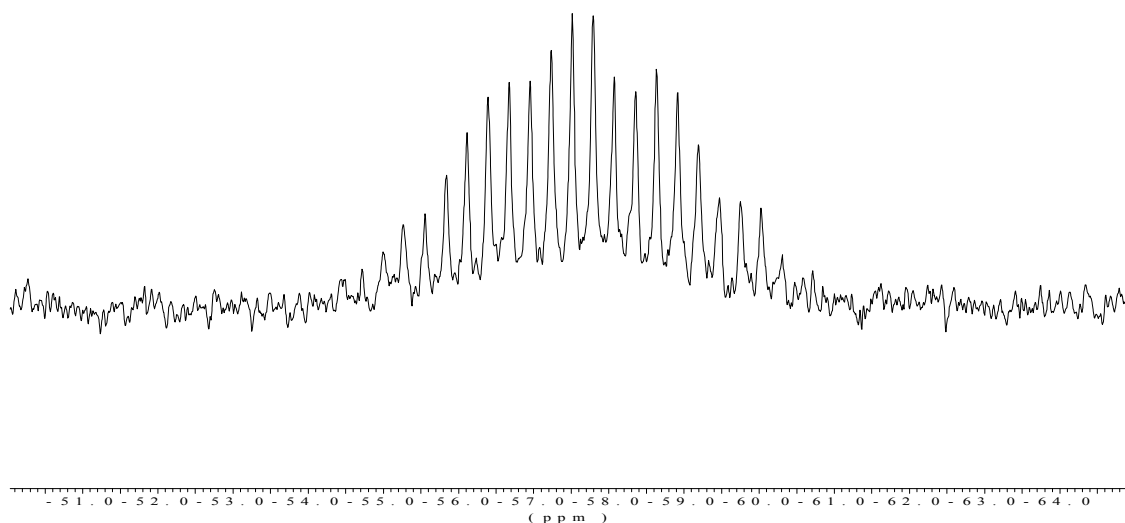


Abb. 2-6: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von „ $\text{AgSn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ “ (CD_2Cl_2 , RT); $\delta = -57,5\text{ ppm}$

Des Weiteren wird das Vorliegen in Lösung von Komplexionen wie $[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3)_2]^-$ durch massenspektrometrische Untersuchungen unterstützt (neg. ESI). Diese zeigen unter anderen einen intensiven Peak bei m/z : 1097 (96 %) mit einem für eine C_2F_5 -substituierte AgSn_2 -Spezies sehr charakteristischen Isotopengatter ($[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3)_2\text{F}_2]^-$?). Der Peak bei m/z : 1059 (74 %) entspricht zwar der Ionenmasse von $[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3)_2]^-$, zeigt aber kein charakteristisches AgSn_2 -Isotopengatter. Der intensivste Peak (m/z : 696 (100 %)) wird eindeutig dem Fragmentation $[\text{CF}_3\text{CO}_2\text{AgSn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ zugeordnet. Eine derartige Zersetzung von Pentafluorethylelement-Derivaten zu einem Trifluormethylacetylderivat wurde bereits bei der Ausgangsverbindung AgC_2F_5 ^{19}F -NMR-spektroskopisch beobachtet (Kap. 2.1.1).

Das Fragmentierungsmuster im EI-Massenspektrum deutet seinerseits mit den Peaks für $[\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_5]^+$ (m/z : 832 (3 %)), $[\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_4\text{F}]^+$ (m/z : 832 (6 %)) und für $[\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]^+$ (m/z : 632 (100 %)) auf eine Zersetzung im Massenspektrometer zum Distannan $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_6$ hin. Ähnliche Fragmentierungsmuster wurden in den EI-Massenspektren der homologen $n\text{-C}_3\text{F}_7$ -, $n\text{-C}_4\text{F}_9$ - und $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Derivaten beobachtet, was dazu Anlass gab, das thermische Verhalten dieser Verbindungen zu untersuchen. Hierfür wurden entsprechende Thermolysereaktionen mit dem C_3F_7 -Derivaten (Kap. 2.2.2) bzw. mit dem $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Derivaten (Kap. 2.6.2) durchgeführt.

2.2.2 Umsetzung von $\text{Ag}(n\text{-C}_3\text{F}_7)\cdot\text{EtCN}$ mit Zinn

Die Umsetzung von Sn mit $\text{Ag}(n\text{-C}_3\text{F}_7)$ in EtCN bei Raumtemperatur verläuft analog zu der mit dem homologen C_2F_5 -Derivat (Kap. 2.2.1), was durch eine vergleichbare $^2J(^{19}\text{F}\text{-}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante des dabei gebildeten Hauptproduktes gestützt wird (s. Tab. 2-5 in Kap. 2.2.3).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum der im Vakuum eingeeengten Reaktionslösung (Abb. 2-7) zeigt das Hauptprodukt (ca. 70 %) Resonanz für die CF_3 -Gruppe bei $\delta = -79,5$ (t), für die ($\alpha\text{-CF}_2$)-Gruppe bei $\delta = -113,6$ (m) mit $^2J(^{19}\text{F}\text{-}^{119}\text{Sn}) \approx 130$ Hz und für die ($\beta\text{-CF}_2$)-Gruppe bei $\delta = -121,1$ (m) mit $^3J(^{19}\text{F}\text{-}^{119}\text{Sn}) \approx 110$ Hz. Dass es sich dabei nicht um das bereits in der Literatur beschriebene $\text{Sn}(n\text{-C}_3\text{F}_7)_4$ [45] handelt, wird hier durch Vergleich der entsprechenden $^2J(^{19}\text{F}\text{-}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten eindeutig belegt (387 Hz.). Zudem ist die $^3J(^{19}\text{F}\text{-}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante von ca. 110 Hz im Vergleich zu der für $\text{Sn}(n\text{-C}_3\text{F}_7)_4$ ungewöhnlich groß (15 Hz). Wie im vorherigen Kapitel argumentiert, kann auch hier als Produkt „ $\text{AgSn}(n\text{-C}_3\text{F}_7)_3$ “ und/oder „ $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{Sn}(n\text{-C}_3\text{F}_7)_3)_2]$ “ postuliert werden.

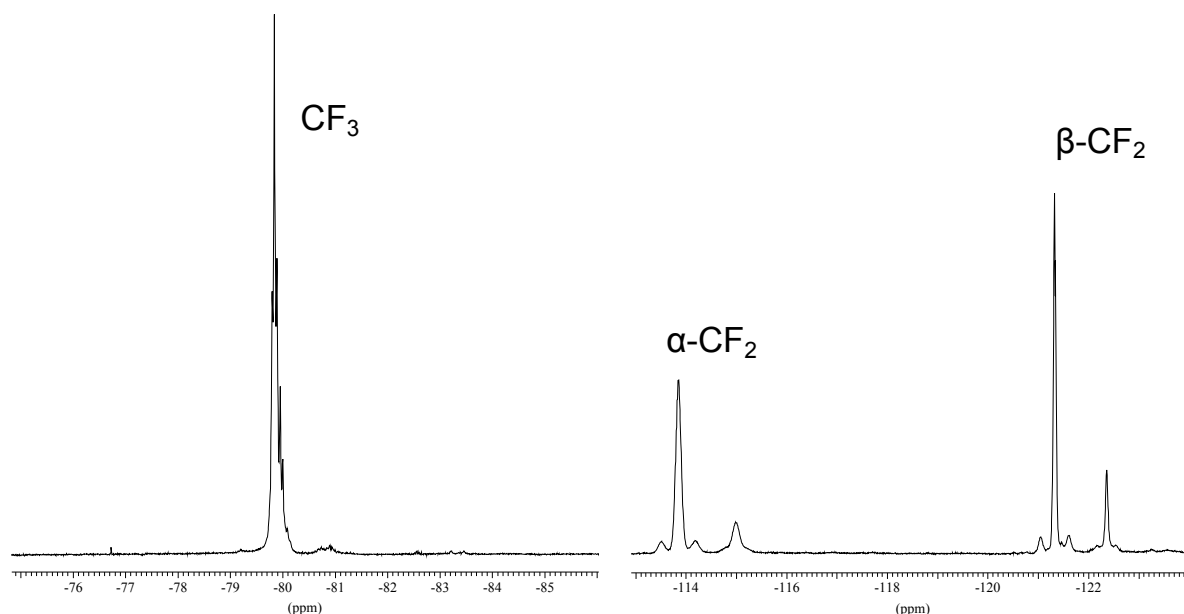


Abb. 2-7: ^{19}F -NMR-Spektrum von „ $\text{AgSn}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_3/\text{Ag}[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_3)_2]$ “

Das EI-Massenspektrum zeigt im Wesentlichen den Peak für $[\text{Sn}_2(\text{C}_3\text{F}_7)_5]^+$ ($m/z = 1082$ (100 %)). Der äußerst schwache Peak bei $m/z: 1284$ (2 %) kann bis auf eine Abweichung von 0,2 % dem Distannan-Fragmentation $[\text{Sn}_2(\text{C}_3\text{F}_7)_6]^+$ zugeordnet werden.

Um die hier vermutlich im Massenspektrometer stattgefundene Zersetzung von „ $\text{AgSn}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_3$ “ zum Distannan $\text{Sn}_2(\text{n-C}_3\text{F}_7)_6$ zu überprüfen, wird das Reaktionsprodukt aus $\text{Ag}(\text{n-C}_3\text{F}_7)$ und Sn in einer Sublimationsapparatur einer Thermolyse bei ca. $140\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum unterzogen. Das dabei an dem Sublimationsfinger niedergeschlagene „Sublimat“ (rotbraunes Öl) zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum in CD_3CN drei Signale für eine neue C_3F_7 -Zinnverbindung. Die entsprechenden Resonanzen sind denen der Ausgangsverbindung zwar ähnlich, die $^2\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante deutet jedoch mit 474 Hz (vgl. ca. 130 Hz für die Ausgangsverbindung bzw. 387 Hz für $\text{Sn}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_4$) auf eine völlig andere C_3F_7 -Zinnverbindung hin. Eine vergleichbare $^2\text{J}(\text{F-Sn})$ -Kopplungskonstante ($^2\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 511/487$ Hz) wurde bereits für das symmetrische CF_3 -Distannan, $\text{Sn}_2(\text{CF}_3)_6$, gefunden [52]. Einen weiteren, jedoch schwachen Hinweis darauf, dass es sich bei diesem Thermolyseprodukt um das analoge C_3F_7 -Distannan, $\text{Sn}_2(\text{n-C}_3\text{F}_7)_6$, handeln könnte, liefert das in Abbildung 2-8 dargestellte zweidimensionale $^{119}\text{Sn}/^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum. Es zeigt zwei Korrelationspeaks bei $\delta(^{119}\text{Sn}) = -545 \pm 1$ ppm mit Satelliten in einem Abstand von

1340 ± 100 Hz, welcher einer $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplung in dem Isotopomer $(\text{C}_3\text{F}_7)_3^{117}\text{Sn}^{119}\text{Sn}(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ zugeschrieben werden kann.

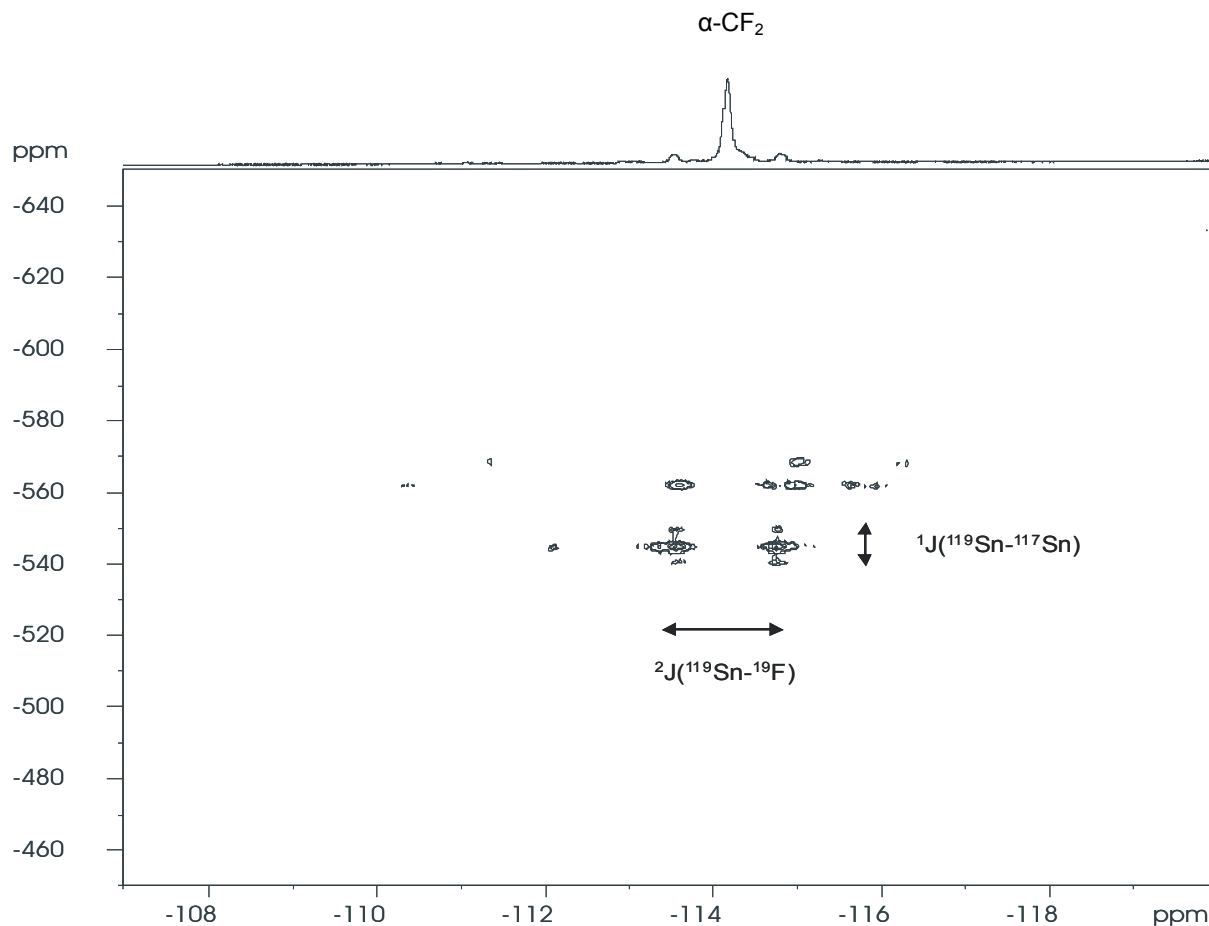


Abb. 2-8: $^{119}\text{Sn}/^{19}\text{F}$ -korreliertes NMR-Spektrum von $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{Sn-Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$

Im EI-Massenspektrum des Thermolyseproduktes wird der bereits im Massenspektrum der Ausgangsverbindung („AgSn(n-C₃F₇)₃“) detektierte Peak für $[\text{Sn}_2(\text{C}_3\text{F}_7)_5]^+$ wieder beobachtet, jedoch nur mit einer geringen relativen Intensität (< 2 %). Intensive Peaks zeigen die für $[(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{SnF}]^+$ (42 %), $[\text{SnF}]^+$ (68 %), $[\text{C}_3\text{F}_7]^+$ (100 %) und $[\text{C}_3\text{F}_6]^+$ (36 %).

2.2.3 Umsetzung von $\text{Ag}(\text{n-C}_4\text{F}_9)\cdot\text{EtCN}$ mit Zinn

Analog zu den in den vorherigen zwei Kapiteln beschriebenen Reaktionen, verläuft die entsprechende Umsetzung von $\text{Ag}(\text{n-C}_4\text{F}_9)$ mit Sn nahezu selektiv unter Bildung einer Verbindung von offensichtlich ähnlichem Typ, „ $\text{AgSn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3/\text{Ag}[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3)_2]$ “, was durch vergleichbare $^2\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{119}\text{Sn})$ - und $^3\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten sowie ^{119}Sn -NMR-Resonanzen belegt wird (s. Tab. 2-5). Auch hier fällt das Reaktionsprodukt als rotbraune, viskose und nur in Lösung und unter Schutzgasatmosphäre handhabbare Flüssigkeit an. Das Produkt ist in Propionitril weitgehend thermisch stabil (bis ca. 100 °C).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum der im Vakuum stark eingeeengten Propionitril-Reaktionslösung (Abb. 2-9) zeigt das Produkt Resonanz für die CF_3 -Gruppe bei $\delta = -81,3$ (m), für die (α - CF_2)-Gruppe bei $\delta = -113,1$ (s) mit $^2\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{119}\text{Sn}) = 130$ Hz, für die (β - CF_2)-Gruppe bei $\delta = -117,2$ (s) mit $^3\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{119}\text{Sn}) = 117$ Hz und für die (γ - CF_2)-Gruppe bei $\delta = -125,8$ (t).

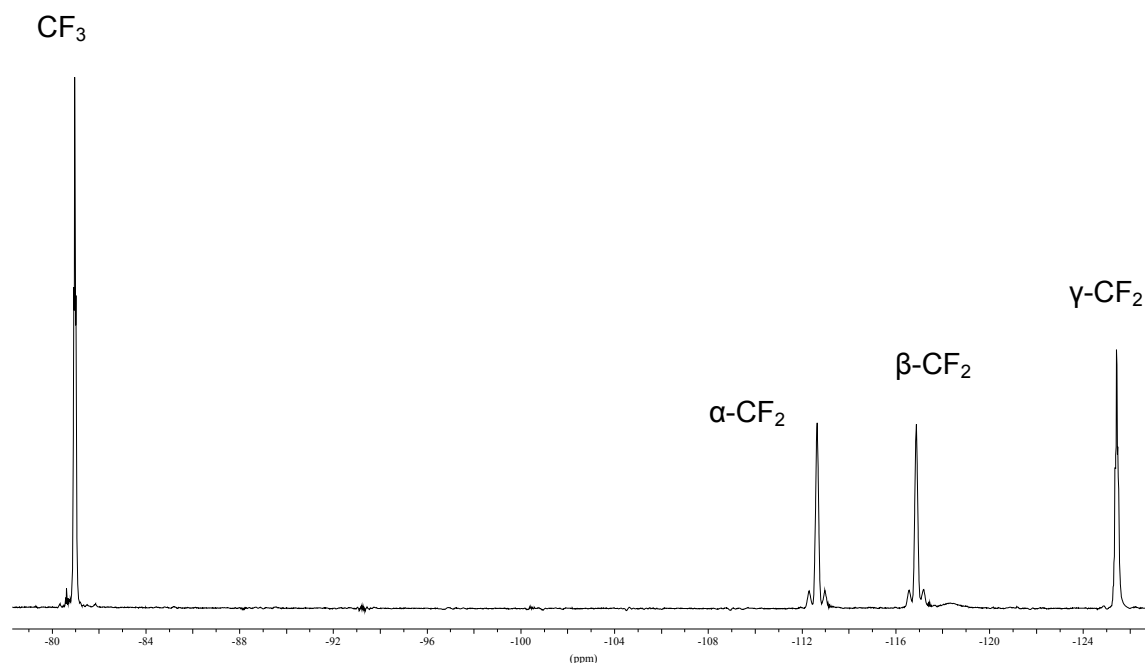


Abb. 2-9: ^{19}F -NMR-Spektrum von „ $\text{AgSn}(\text{n-C}_4\text{F}_9)_3$ “

Im neg. ESI-Massenspektrum einer hoch verdünnten Acetonitril-Lösung konnte ein Peak bei m/z : 777 (12 %) detektiert und dessen Zuordnung zu dem Stannat(II)-Fragment $[\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3]^-$ im Vergleich mit einem berechneten Isotoppengatter bestätigt werden. Als intensivster Peak wird derjenige bei m/z : 545 (100 %) dem $[\text{Ag}(\text{C}_4\text{F}_9)_2]^-$ -Anion eindeutig zugeordnet.

Der Peak für das $\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3$ -Fragment wird ebenfalls im entsprechenden EI-Massenspektrum detektiert ($[\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3]^+$, m/z : 777 (8 %)).

Das entsprechende ^{119}Sn -NMR-Spektrum in CD_3CN (s. Abb. 2-10) zeigt ein hoch aufgespaltenes, komplexes Multipllett bei -35,3 ppm mit der bereits aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum entnommenen $^2J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten von 130 Hz.

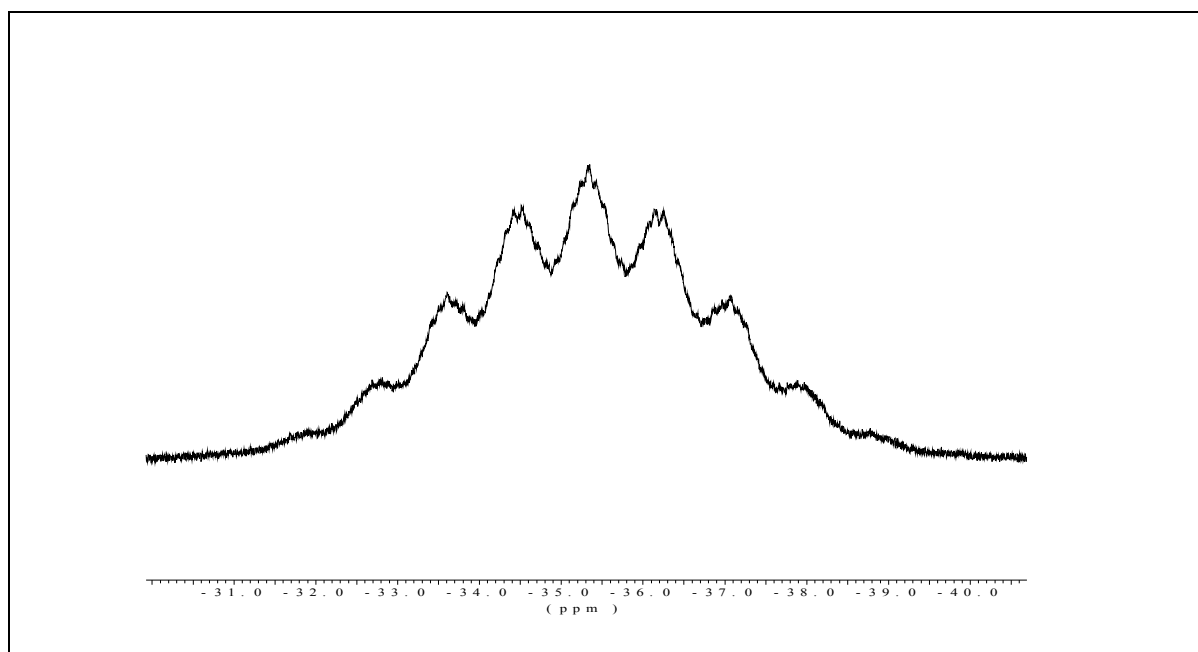


Abb. 2-10: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von „ $\text{AgSn}(\text{n-C}_4\text{F}_9)_3$ “

Es sei darauf verwiesen, dass diese ^{119}Sn -NMR-Spektren auf Grund der hier vermuteten Austauschprozesse und der zahlreichen magnetisch inäquivalenten F-Atome in der C_4F_9 -Kette (ähnliches gilt für $\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5$) nicht überinterpretiert werden dürfen. Dafür sind ganz spezielle ^{119}Sn -NMR-Untersuchungen nötig. Eine homoleptische Sn(IV)-Verbindung ist aus den in Kap. 2.2.1 und Kap. 2.2.2 genannten Gründen und wegen der hier gefundenen ^{119}Sn -NMR-Verschiebung auszuschließen. Die literaturbekannten $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte für homoleptische Sn(IV)-Verbindungen liegen je nach Lösungsmittel zwischen -500 und -200 ppm ($\text{Sn}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_4$ [45], $\text{Sn}(\text{CF}_3)_4$ [51], $\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ [53]).

Tab. 2-5: Zusammenstellung der ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-Daten für das jeweilige Reaktionsprodukt aus AgR_f ($\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5$, $n\text{-C}_3\text{F}_7$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$) und Sn - gemessen in EtCN bei RT

Produkt	CF_3	$\alpha\text{-CF}_2$	$\beta\text{-CF}_2$	$\gamma\text{-CF}_2$	$\delta(^{119}\text{Sn})$
„ $\text{AgSn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ “	$\delta = -83,0$	$\delta = -116,3$			$-57,5^a$
	$^3J_{\text{SnF}} \approx 42 \text{ Hz}$	$^2J_{\text{SnF}} \approx 143 \text{ Hz}$			
„ $\text{AgSn}(n\text{-C}_3\text{F}_7)_3$ “	$\delta = -79,5$	$\delta = -113,6$	$\delta = -121,1$		
		$^2J_{\text{SnF}} \approx 130 \text{ Hz}$	$^3J_{\text{SnF}} \approx 110 \text{ Hz}$		
„ $\text{AgSn}(n\text{-C}_4\text{F}_9)_3$ “	$\delta = -81,4$	$\delta = -113,1$	$\delta = -117,2$	$\delta = -125,9$	$-35,3^b$ $-47,0^c$
		$^2J_{\text{SnF}} \approx 130 \text{ Hz}$	$^3J_{\text{SnF}} \approx 117 \text{ Hz}$		

^a in CD_2Cl_2 . ^b in CD_3CN . ^c in C_6D_6

2.3 Umsetzungen von „ $\text{AgSn}(\text{R}_f)_3$ “ mit Hg ($\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$)

2.3.1 Umsetzung von „ $\text{AgSn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ “ mit Quecksilber

Wenn es sich bei dem Reaktionsprodukt aus AgC_2F_5 und Sn tatsächlich um einen Silber(I)-Komplex handelt, dann müsste dieser über einen Rest an Oxidationsvermögen, zumindest gegenüber leicht oxidierbaren Elementen, noch verfügen. Dies und der Wunsch, eine formale $\text{Sn}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ -Einheit in dem oben schwer zu charakterisierenden und als „ $\text{AgSn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3/\text{Ag}[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3)_2]$ “ postulierten System nachzuweisen, gaben Anlass, Folgereaktionen mit dem erfahrungsgemäß ([23-25] bzw. Kap. 2.4.3) durch $\text{Ag}^{\text{I}}\text{R}_f$ -Verbindungen leicht oxidierbaren Quecksilber zu untersuchen.

Hierbei scheidet sich kurz nach der Hg-Zugabe ein grauschwarzer Feststoff aus (Ag), welcher aus der Reaktionsmischung durch Amalgambildung mit überschüssigem Hg so gebunden wird, dass sich die rotbraune Reaktionslösung leicht abtrennen lässt. Die ^{19}F -, $^{199}\text{Hg}\{^{19}\text{F}\}$ - und $^{119}\text{Sn}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektren des öligen Reaktionsproduktes belegen das vollständige Abreagieren der Pentafluorethylstannylsilber(I)-Verbindung und die Bildung des erwarteten Bis[tris(perfluorethyl)stannyl]quecksilbers, $\text{Hg}[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$, als Hauptprodukt. Als Nebenprodukt (ca. 30 %) entsteht dabei ein weiteres $\text{HgSn}(\text{C}_2\text{F}_5)$ -Derivat, welches nicht

näher identifiziert werden konnte. Die Zuordnung der NMR-Signale für $\text{Hg}[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ wurde mit Hilfe berechneter NMR-Spektren (Abb. 2-11 und 2-12) sowie durch Vergleich mit dem NMR-Datensatz für $\text{Hg}[\text{Sn}(\text{CF}_3)_3]_2$ [52] unterstützt. Somit wird die oben postulierte Zusammensetzung für das Reaktionsprodukt aus AgC_2F_5 und Sn, „ $\text{AgSn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ “, gestützt:

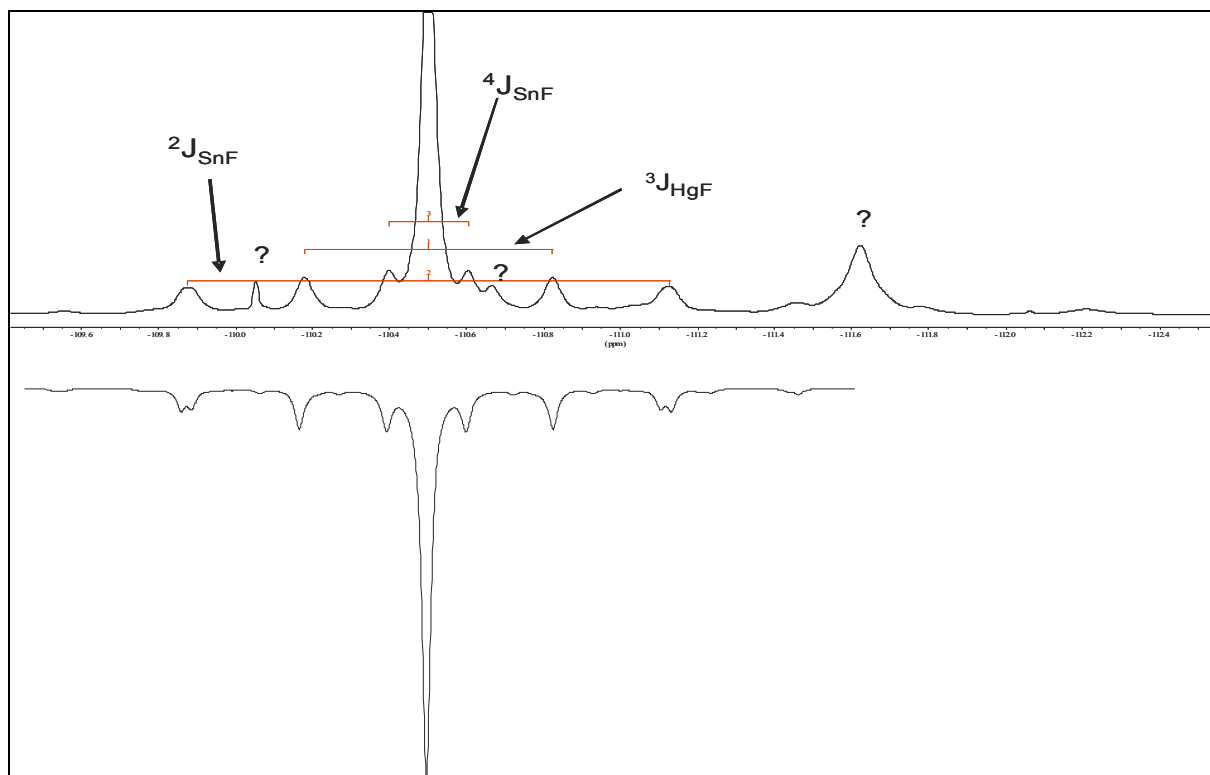
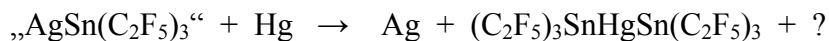


Abb. 2-11: Experimentelles (oben) und berechnetes (unten) ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Hg}[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]_2$

Tab. 2-6: NMR-Daten von $\text{Hg}(\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3)_2$ (CD_3CN , RT)

Kern	δ	Kopplung [Hz]	Zuordnung
^{19}F	-82,5		$\text{Hg}[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]_2$
	-110,5	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119/117}\text{Sn}) \approx 236/233$	$\text{Hg}[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]_2$
		$^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 39$	
		$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 121$	
^{119}Sn	72,1	$^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{199}\text{Hg}) = 29435$	$\text{Hg}[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]_2$
		$^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 10515$	
^{199}Hg	-743,6	$^1\text{J}(^{199}\text{Hg}-^{119/117}\text{Sn}) \approx 29391/28186^*$	$\text{Hg}[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]_2$

* Das durch den Quotienten der gyromagnetischen Konstanten ($\gamma(^{119}\text{Sn}) / \gamma(^{117}\text{Sn}) = 1,0465$) gegebene Verhältnis der Kopplungskonstanten $\text{J}(^{119}\text{SnE}) / \text{J}(^{117}\text{SnE})$ wird hier nahezu erfüllt ($^1\text{J}(^{199}\text{SnHg}) / ^1\text{J}(^{117}\text{SnHg}) \approx 1,0427$) und unterstützt damit die Zuordnung.

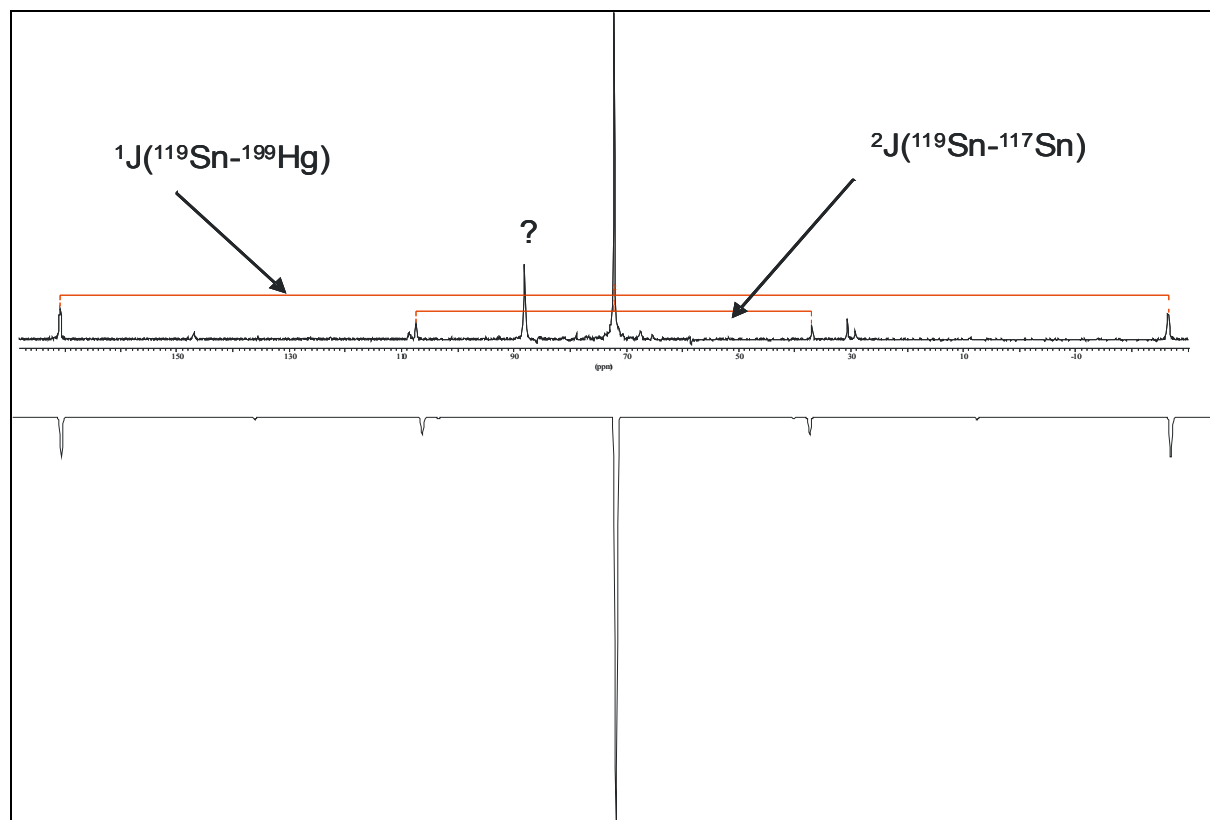
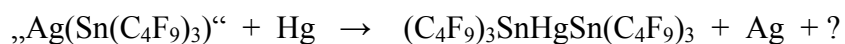


Abb. 2-12: Experimentelles (oben) und berechnetes (unten) $^{119}\text{Sn}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{Hg}[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]_2$ (s. dazu Tab.2-6)

2.3.2 Umsetzung von „ $\text{AgSn}(\text{n-C}_4\text{F}_9)_3$ “ mit Quecksilber

Wie bei der Reaktion mit dem homologen C_2F_5 -Derivat (Kap. 2.3.1) liefert auch hier das oxidative Verhalten des Reaktionsproduktes aus $\text{Ag}(\text{n-C}_4\text{F}_9)$ und Sn gegenüber Hg einen weiteren Hinweis dafür, dass es sich bei dieser Verbindungsklasse um Silber-Komplexe des Typs „ $\text{AgSn}(\text{R}_f)_3$ “ oder „ $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{R}_f)_3)_2]$ “ handelt:



$\text{Hg}(\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3)_2$ fällt, ähnlich dem homologen C_2F_5 -Derivat, als rotbraunes Öl an. Es ist jedoch im Unterschied dazu kaum mischbar mit den Nitrilen MeCN und EtCN .

$\text{Hg}(\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3)_2$ konnte ebenfalls durch ^{19}F -, $^{199}\text{Hg}\{^{19}\text{F}\}$ - und $^{119}\text{Sn}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Untersuchungen (s. Tab. 2-7) und zusätzlich durch eine Elementaranalyse charakterisiert werden. Die CHN-Elementaranalyse deutet jedoch auf ein Propionitril-Addukt der Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3)_2 \cdot \text{EtCN}$ hin.

Tab. 2-7: NMR-Daten von $\text{Hg}(\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{F}_9)_3)_2$ (THF- d_8 , RT)

Kern	δ	Kopplung [Hz]	Zuordnung
^{19}F	-83,0		CF_3
	-107,9	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) \approx 236$	$\alpha\text{-CF}_2$
		$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) \approx 122$	
	-116,8		$\beta\text{-CF}_2$
	-127,3		$\gamma\text{-CF}_2$
^{119}Sn	86,5	$^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{199}\text{Hg}) = 27709$	
		$^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 10581$	
^{199}Hg	-713,1	$^1\text{J}(^{199}\text{Hg}-^{119/117}\text{Sn}) \approx 27715/26487$	

2.4 Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit den Elementen der 12. Gruppe

Über Bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-pyridyl)element-Verbindungen, $\text{E}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ ($\text{E} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$), wurde bereits 1967 von R. D. Chambers et al. [54] und 1973 von P. Sartori und H. Adelt [55] berichtet. Diese Verbindungen wurden in sehr guten Ausbeuten erhalten, aber lediglich elementaranalytisch und massenspektrometrisch als donorfreie Komplexe charakterisiert, so dass hier eine neue Darstellung über die entsprechende Silberverbindung mit anschließender NMR-Charakterisierung und mit dem Ziel, röntgenkristallographisch geeignete Einkristalle zu erhalten, von Interesse ist.

2.4.1 Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Zink

Die Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Zn in EtCN verläuft im Unterschied zu der mit Hg (Kap. 2.4.3) wesentlich langsamer. Nach einer Reaktionszeit von ca. 16 Stunden bei Raumtemperatur bildet sich ein $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Elementderivat, dessen ^{19}F -NMR-Resonanzen ($\delta(\text{F-2,6})/\delta(\text{F-3,5}) = -98,6/-116,0$) zwar im Verschiebungsbereich der Ausgangsverbindung $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ (-98,9 ppm/-114,1 ppm) liegen; die entsprechenden Signale sind jedoch zum Teil sehr breit und zeigen zudem keine Aufspaltung. Wahrscheinlich handelt es sich bei dieser Zwischenstufe um ein Zinkargentat des Typs „ $\text{Zn}[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]_2$ “.

Wird die Reaktionsmischung auf 75 °C erwärmt und bei dieser Temperatur über Nacht weiter gerührt, so reagiert diese Zwischenstufe vollständig und selektiv zugunsten eines $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -

Zinkderivates ab. Dieses zeigt nun im ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung scharfe Resonanzsignale bei $\delta(\text{F-2,6}) = -98,2$ (m) und $\delta(\text{F-3,5}) = -123,4$ (m), welche in Anlehnung an die zahlreichen, literaturbekannten Untersuchungen über analoge $\text{Zn}(\text{R}_f)_2$ -Verbindungen in Gegenwart von Komplexbildner, z. B. [25, 56-59], einem 1:2-Addukt von Bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-pyridyl)zink mit Propionitril, $\text{Zn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot 2\text{EtCN}$, zugeordnet werden.

Das Reaktionsprodukt fällt nach Vakuumdestillation der flüchtigen Bestandteile (EtCN und $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$) als farbloser, wachsartiger und feuchtigkeitsempfindlicher „Feststoff“ an. Durch Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln (EtCN, CH_2Cl_2 , Et_2O) konnten keine für eine Kristallstrukturbestimmung geeigneten Einkristalle gewonnen werden.

Weitere Untersuchungen zur eindeutigen Identifizierung dieser Verbindung konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

2.4.2 Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Cadmium

Die Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Cd wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die mit Zn durchgeführt und verläuft auch völlig analog. Ein Zn-analoges Intermediat bildet sich ebenfalls nach einer Reaktionszeit von ca. 16 Stunden, zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung breite Signale bei $\delta(\text{F-2,6}) = -98,1$ (s) und $\delta(\text{F-3,5}) = -117,8$ (s, sehr breit) und kann wie beim Zn-Derivat einer salzartigen Verbindung des Typs „ $\text{Cd}[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]_2$ “ mit Vorbehalt zugeschrieben werden. Nach einer Reaktionszeit von ca. 16 weiteren Stunden bei $75\text{ }^\circ\text{C}$ geht dieses Intermediat vollständig und selektiv in ein neues $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Cadmiumderivat über. Dieses zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung Resonanz bei $\delta(\text{F-2,6}) = -97,6$ (t) und $\delta(\text{F-3,5}) = -119,2$ (t). Daneben werden intensive Signale für $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$ detektiert, was auf eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit der Cd-Verbindung zurückzuführen ist.

Elementaranalytische und massenspektrometrische Untersuchungen zur eindeutigen Identifizierung dieser Verbindung konnten angesichts der zahlreichen, erfolglosen Kristallisationsversuchen nicht mehr durchgeführt werden, so dass das gelbliche, nicht kristalline Reaktionsprodukt nur in Anlehnung an die literaturbekannten Erkenntnisse über analoge $\text{Cd}(\text{R}_f)_2$ -Komplexe, z. B. [9, 25, 59, 60], als ein 1:2-Addukt von Bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-pyridyl)cadmium mit Propionitril, $\text{Cd}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot 2\text{EtCN}$, postuliert werden kann.

2.4.3 Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$

Bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-pyridyl)quecksilber, $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$, lässt sich leicht und sehr selektiv aus $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ und Hg in EtCN herstellen. Die Reaktion ist im Gegensatz zu denen mit Zn und Cd bereits nach 45 Minuten abgeschlossen. Neben den Resonanzen für $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ bei $\delta(\text{F-2,6}) = -94,2$ (m) mit ${}^4\text{J}({}^{199}\text{Hg-}^{19}\text{F}) = 108$ Hz und $\delta(\text{F-3,5}) = -123,5$ (m) mit ${}^3\text{J}({}^{199}\text{Hg-}^{19}\text{F}) = 370$ Hz werden im ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung lediglich die Signale für das Hydrolyseprodukt $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$ ($\delta(\text{F-2,6}) = -92,9$ (s, breit); $\delta(\text{F-3,5}) = -140,9$ (m)) detektiert. Nach Vakuumdestillation aller flüchtigen Bestandteile und Vakuumsublimation des zurückbleibenden Rückstandes wird das Produkt analytisch rein in einer Ausbeute von 45 % (bezogen auf AgF) als farbloser Feststoff erhalten. Weitere Charakterisierung erfolgte durch CHN-Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse.

In den ${}^{13}\text{C}$ - und ${}^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektren von $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ in CD_3CN wird für das C-4-Atom ein Triplett bei 153 ppm mit ${}^2\text{J}({}^{13}\text{C-}^{19}\text{F}) = 46$ Hz und ${}^1\text{J}({}^{13}\text{C-}^{199}\text{Hg}) = 1734$ Hz detektiert. Die zwei Resonanzen bei 144 ppm und 143,8 ppm können durch Vergleich der entsprechenden ${}^n\text{J}_{\text{C,Hg}}$ -Konstanten (${}^3\text{J}({}^{13}\text{C-}^{199}\text{Hg}) = 60$ Hz bzw. ${}^2\text{J}({}^{13}\text{C-}^{199}\text{Hg}) = 130$ Hz) eindeutig den C-2,6- bzw. den C-3,5-Atome zugeordnet werden. Die ${}^1\text{J}({}^{13}\text{C}, {}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten können einerseits wegen der Überlagerung der Multipletts der beiden Dubletts im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum und andererseits wegen der Überlagerung der ${}^{13}\text{C}$ - mit den ${}^{199}\text{Hg}$ -Satelliten im entsprechenden ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum nicht abgelesen werden.

Das ${}^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum von $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ in CD_3CN liefert bei -1029 ppm das in Folge der ${}^{19}\text{F}$ - ${}^{199}\text{Hg}$ -Kopplungen erwartete Quintett von Quintetts und bestätigt die Richtigkeit der aus dem entsprechenden ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum abgelesenen ${}^4\text{J}({}^{199}\text{Hg-}^{19}\text{F})$ - und ${}^3\text{J}({}^{199}\text{Hg-}^{19}\text{F})$ -Konstanten (108 Hz und 370 Hz).

Im EI-Massenspektrum von $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ werden ausschließlich der Molpeak (m/z : 501 (100 %)), der Peak für $[\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})]^+$ (m/z : 351 (25 %)) und der für $[\text{C}_5\text{F}_4\text{N}]^+$ (m/z : 150 (50 %)) detektiert.

Einkristalle von $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ werden durch Umkristallisation aus Dichlormethan oder n-Pentan in Form farbloser Nadeln erhalten.

$\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle ($a = 1079,5(1)$ pm, $b = 593,1(1)$ pm, $c = 3494,1(5)$ pm, $\beta = 90,46(1)^\circ$).

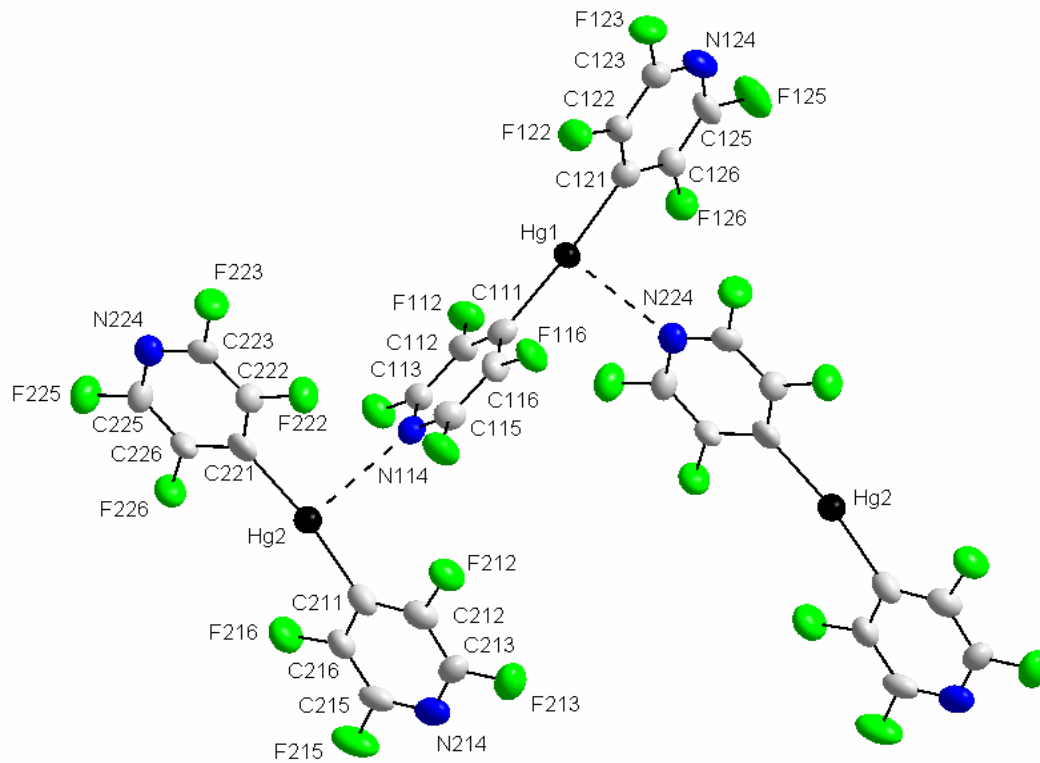


Abb. 2-13: Molekülstruktur von $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$.

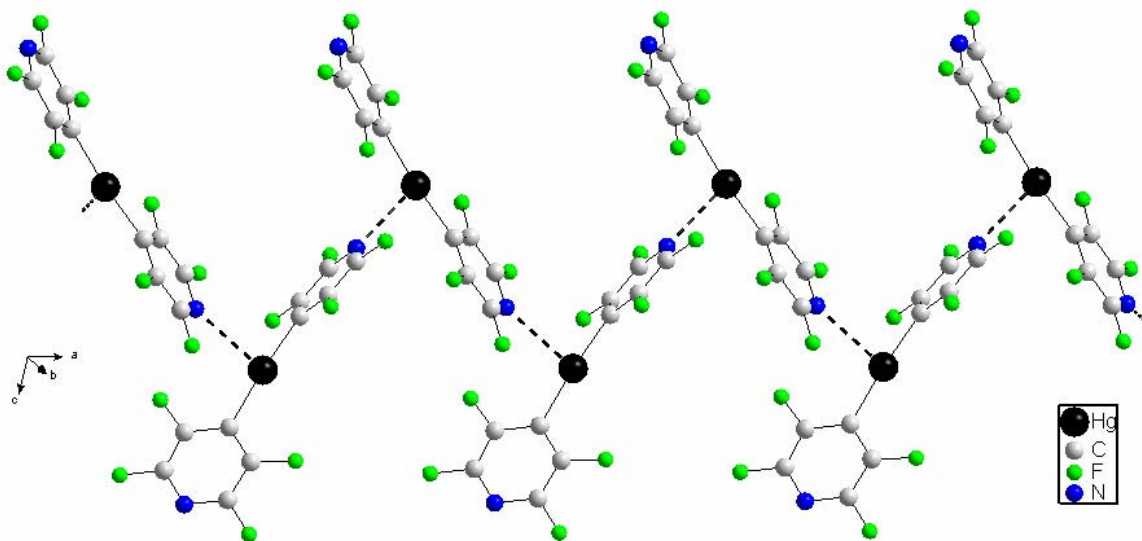


Abb. 2-14: Ausschnitt aus der Zick-Zack-Kette von $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$

Wie aus Abbildungen 2-13 und 2-14 hervorgeht, liegt $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ im Kristall polymer in Form paralleler, unendlicher Zick-Zack-Ketten von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen vor. Diese polymere Struktur kommt dadurch zustande, dass jedes Hg-Atom einer $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ -Einheit einen signifikanten, unterhalb der Summe der van der Waals-Radien von Hg und N (310 pm [61]) liegenden Kontakt zu einem N-Atom des benachbarten Moleküls ausbildet (284,8 bzw. 287,0 pm). Daraus resultiert für jedes Hg-Atom eine verzerrte T-förmige Koordination mit (C-Hg-N)-Bindungswinkel von $89,1^\circ$ bis $98,3^\circ$, wie sie beispielsweise für die Mercurate $[\text{Kat}][\text{Hg}(\text{R}_f)_2\text{X}]$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$) gefunden wurde [62, 63] (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: siehe Tabelle A2-3 im Anhang).

In den zwei kristallographisch unabhängigen Einheiten unterscheiden sich die Torsionswinkel zwischen den beiden am Hg-Atom kovalent gebundenen Pyridylringen signifikant voneinander: Bei dem einen Molekül (Hg2) sind die $(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Ringe nahezu koplanar zueinander angeordnet, was durch ein Torsionswinkel von ca. $4,5^\circ$ dokumentiert wird, während sie bei dem anderen (Hg1) - analog dem $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ [64, 65] oder dem isovalenten Argentat $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]^-$ (Kap. 2.1.3) - um einen Torsionswinkel von ca. 60° gegeneinander verdrillt sind. Die (C-Hg-C)-Bindungswinkel weichen jedoch nur unwesentlich von der Linearität ab (C-Hg2-C: $172,1^\circ$ und C-Hg1-C: $175,6^\circ$).

Auffällig und unerwartet ist die Tatsache, dass die Hg-C-Abstände in der nahezu koplanaren Einheit (206,1 und 207,3 pm) um ca. 3 pm kürzer sind als in der Einheit mit den verdrillten Tetrafluorpyridylringe (209,3 und 209,9 pm). Das Gegenteil wäre auf Grund engerer Kontakte zwischen den ortho-Fluoratome (F-3,5) in der nahezu koplanaren Einheit zu erwarten. Daher sind diese Unterschiede in den Torsionswinkeln und in den Hg-C-Bindungsabständen vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen. Die Hg-C-Abstände sowie die (C-Hg-C)-Bindungswinkel liegen im für Diarylquecksilber-Verbindungen typischen Bereich (s. Tab. 2-8).

In Folge der bekannten Affinität von Hg^{II} zu N-Donor-Liganden, z. B. [66], sorgt hier die in sehr geringem Maße noch vorhandene Lewis-Basizität am sp^2 -hybridisierten N-Atom für die Erhöhung der Koordinationszahl des Hg-Atoms auf 2 + 1.

Tab. 2-8: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel einiger Diarylquecksilber-Verbindungen

HgR ₂	d ₁ (Hg-C)	d ₂ (Hg-C)	C1-Hg-C2	Torsionswinkel	Literatur
Hg(C ₆ H ₅) ₂	209	209	180°	0°	[67]
Hg(2,6-F ₂ C ₆ H ₃) ₂	206	209	177°	88°	[68]
Hg(2,4,6-F ₃ C ₆ H ₂) ₂	205	205	180°	0°	[68]
Hg(2,3,4,6-F ₄ C ₆ H) ₂	205	205	180°	0°	[68]
Hg(2,3,5,6-F ₄ C ₆ H) ₂	208	208	180°	0°	[68]
Hg(2,3,4,5-F ₄ C ₆ H) ₂	210	210	180°	0°	[69]
Hg(C ₆ F ₅) ₂	210	210	176°	60°	[64]
	204,7	205,2	178,8°	58°	[65]
Hg(C ₆ H ₄ OMe-4)(C ₆ F ₅)	205,7	206,8	178,1°	81,6°	[70]
Hg(C ₅ F ₄ N) ₂ Hg ₂ :	206,1	207,3	172°	4°	[*]
Hg ₁ :	209,3	209,9	175,6°	60°	

[*] vorliegende Arbeit

2.5 Umsetzungen von AgC₅F₄N mit Elementen der 13. Gruppe

Im Folgenden werden nur die Reaktionen von Ag(C₅F₄N) mit Gallium bzw. Indium beschrieben. Die analoge Reaktion mit nicht aktiviertem Aluminium führt zu keinem Umsatz (Passivierung). Eine mit Thallium bei ca. 80 °C durchgeführte analoge Reaktion liefert dagegen ein komplexes Produktgemisch, dessen ¹⁹F-NMR-Untersuchung auf eine unerklärliche Defluorierung des C₅F₄N-Liganden hindeutet.

2.5.1 Umsetzung von AgC₅F₄N mit Gallium, Kristallstruktur von Ga(C₅F₄N)₃·EtCN·H₂O

Im Unterschied zu der Reaktion von Ag(C₅F₄N) mit Indium (s. u.) führt die analoge Umsetzung mit Gallium nicht zur selektiven Bildung einer entsprechenden Galliumverbindung. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden bei Raumtemperatur liegt neben noch nicht abreagiertem Ag(C₅F₄N) ein einziges Ga(C₅F₄N)-Derivat mit den ¹⁹F-NMR-Resonanzen δ(F-2,6) = -96,9 und δ(F-3,5) = -127,0 vor (Derivat I).

Wird die Reaktionsmischung weitere drei Stunden gerührt (oder schwach erwärmt), reagiert zwar Ag(C₅F₄N) vollständig ab, es entsteht aber u. a. eine zweite Ga(C₅F₄N)-Verbindung (Derivat II) mit den ¹⁹F-NMR-Resonanzen δ(F-2,6) = -95,4 und δ(F-3,5) = -127,8 (s. Abb. 2-

15). Diese Resonanzen sind, verglichen mit denen für das Hauptprodukt, um 1,5 bzw. 0,8 ppm zu tiefem bzw. zu hohem Feld verschoben. Das Integrationsverhältnis der beiden $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Derivate I und II wird aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zu 100 : 20 bestimmt.

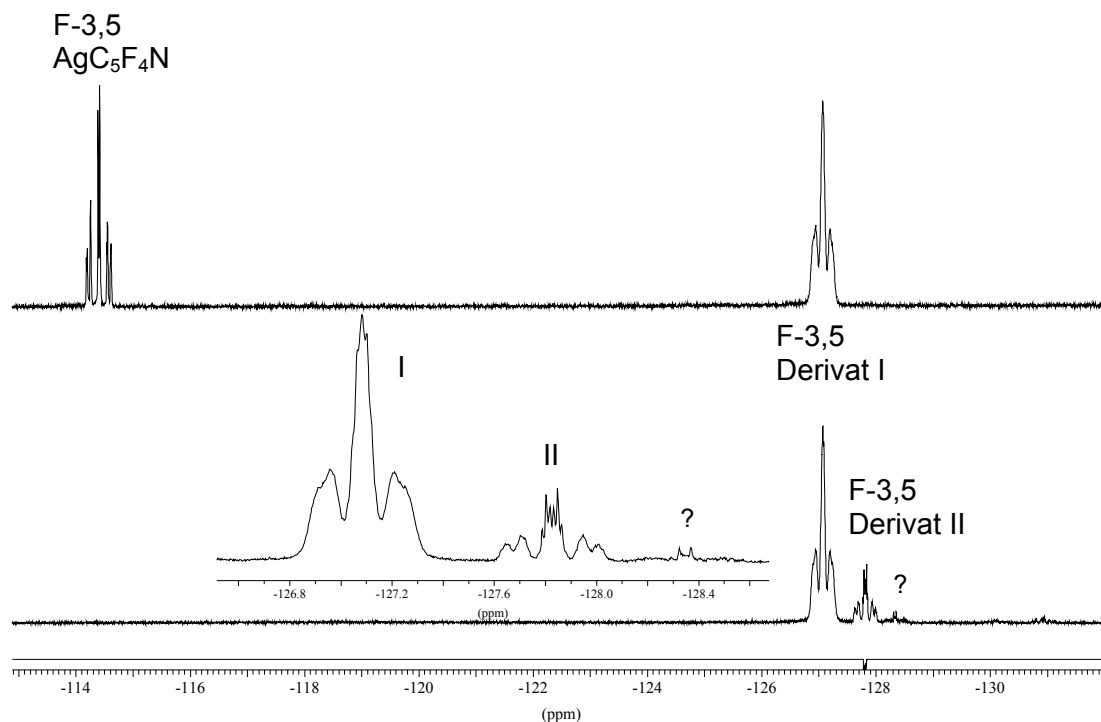


Abb. 2-15: ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Ga nach 3 h (oben) und nach weiteren 3 h (unten) Reaktionszeit - abgebildet ist nur der Verschiebungsbereich der ortho-Fluoratome.

Bei dem Hauptprodukt (Derivat I) könnte es sich in Analogie zu den homologen C_6F_5 -Derivaten des Galliums [71, 72] bzw. des Indiums [73] entweder um ein Gallat des Typs $\text{Ag}[\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4]$ oder um einen höher koordinierten Komplex der Zusammensetzung $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot 2\text{EtCN}$ handeln. In [71-73] wurde oft eine vergleichbare Tieffeldverschiebung der ortho-Fluorresonanzen (1 bis 1,5 ppm) beim Übergang von neutralen zu salzartigen Pentafluorphenylgallium- bzw. Pentafluorphenylindium-Verbindungen oder zu donorstabilisierten Addukten beobachtet. Ein weiterer Hinweis auf den Gallat-Charakter des Hauptproduktes ist die Linienverbreiterung dessen (F-3,5)-Signals (Verlangsamung der Quadrupolrelaxation des ^{71}Ga -Kerns in Folge der tetraedrischen Symmetrie im $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4]^-$ -Anion).

Eine Trennung der Verbindungen gelang nicht. Bei einer der beiden Verbindungen muss es sich um das erwartete 1:1-Addukt $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot \text{EtCN}$ handeln, welches vermutlich erst bei den Kristallisationsversuchen einen H_2O -Liganden anlagert (s. Abb. 2-16), da die meisten bisher literaturbekannten C_6F_5 -Homologen in der Regel als 1:1-Addukte anfallen [25, 71, 72, 74].

Im EI-Massenspektrum des hier erhaltenen weiß-braunen Feststoffes werden die Peaks für $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3]^+$ (m/z : 519 (56 %)), für $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]^+$ (m/z : 369 (28 %)), für $[\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}]^+$ (m/z : 151 (100 %)), für $[\text{EtCN}]^+$ (m/z : 54 (14 %)) und für Ga^+ (m/z : 69 (4 %)) detektiert.

Die Kristallstruktur von $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot \text{EtCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($a = 1245,6(7)$ pm, $b = 872,5(4)$ pm, $c = 2014,0(12)$ pm, $\beta = 92,47(5)^\circ$, $Z = 4$) ist in der monoklinen Raumgruppe gelöst worden ($P2_1/c$, Nr. 14). Beispiele von kristallographisch charakterisierten Gallium(III)-Verbindungen mit mehr als zwei perfluorierten Liganden sind selten und bisher auf die tetraedrischen Addukte $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{THF}$ [75, 76] und $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [76] sowie auf Pentafluorphenylgallate beschränkt [72, 77-80], so dass die hier vorgestellte Struktur die erste einer neutralen Perfluororganylgallium(III)-Verbindung mit einem fünffach koordinierten Ga-Zentrum darstellt.

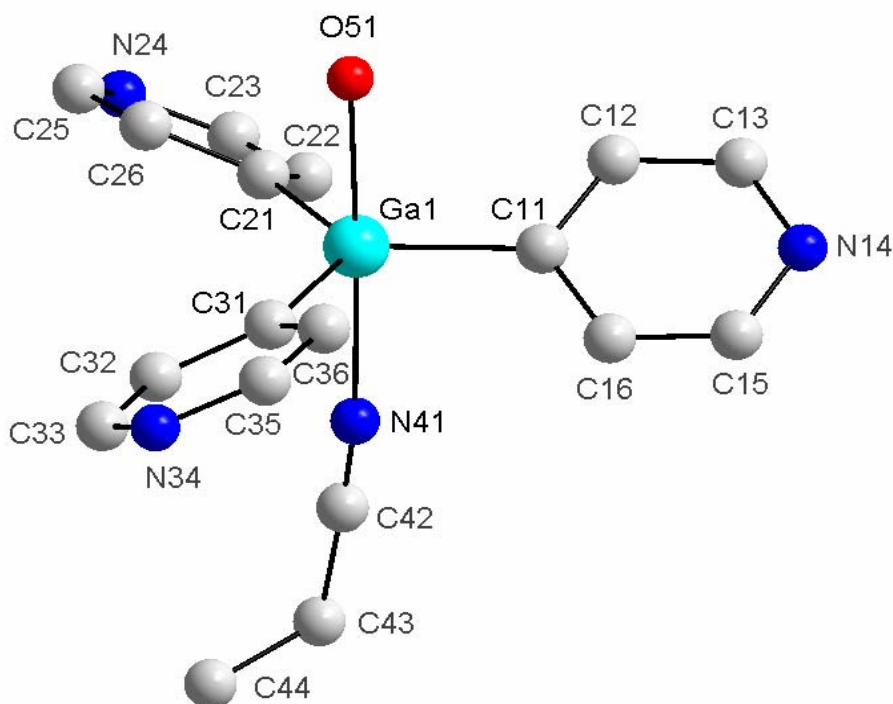


Abb. 2-16: Molekülstruktur von $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot \text{EtCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Fluoratome nicht eingezeichnet.

Wie in Abbildung 2-16 zu sehen ist, besetzen die Tetrafluorpyridyl-Liganden die äquatorialen Positionen einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide (Summe der drei (C-Ga-C)-Bindungswinkel: $359,9^\circ$), während die Donoratome eines H_2O - und eines EtCN-Liganden mit einem (O-Ga-N)-Bindungswinkel von $177,4^\circ$ nahezu linear auf den axialen Positionen stehen. Die Ga-C-Abstände (199,4 / 199,5 / 199,9 pm) liegen im Bereich kovalenter 2-Zentren-2-Elektronen-Bindungen [72, 75-80], während der Ga-O-Abstand mit 222 pm um ca. 10 % gegenüber denen in den tetraedrischen Motiven $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{THF}$ [75, 76], $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [76] und $\{\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2(\mu\text{-OH})\}^-$ [72] verlängert ist. Der Ga-O-Abstand und insbesondere der Ga-N-Abstand (227 pm) sind aber immer noch deutlich kürzer als die jeweiligen van der Waals-Abstände (GaO: 339 pm, GaN: 342 pm [61]). Es werden weder intra- noch intermolekulare Ga-F-Kontakte beobachtet (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: siehe Tabelle A3-2 im Anhang).

Wie bereits oben erwähnt, weisen alle bisher kristallographisch charakterisierten Pentafluorphenylgallium(III)-Verbindungen ein vierfach koordiniertes Ga-Atom auf. Die Anlagerung eines Wassermoleküls als zusätzlichem Liganden und die daraus resultierende und seltene Pentakoordination können mit einem größeren Elektronendefizit am Lewis-sauren Ga-Zentrum erklärt werden, der auf die im Vergleich zum C_6F_5 - etwas höhere Gruppenelektronegativität des isolobalen $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Liganden zurückzuführen ist [27]. Das Elektronendefizit in $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot \text{EtCN}$ wird also hier durch den H_2O -Liganden weiter kompensiert. Wasser wird trotz seiner gegenüber Propionitril geringeren Basizität bevorzugt, da es sterisch weniger anspruchsvoll ist.

2.5.2 Darstellung und Kristallstruktur von $\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot 2\text{EtCN}$

Durch Versetzen einer Propionitril-Lösung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit elementarem Indium im Überschuss wird bereits nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur die selektive Bildung einer $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ - Indiumverbindung mit den Resonanzen $\delta(\text{F-2,6}) = -95,3$ und $\delta(\text{F-3,5}) = -123,6$ ^{19}F -NMR-spektroskopisch beobachtet.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Hilfe einer CHN-Elementaranalyse und einer Röntgenstrukturanalyse der aus Propionitril erhaltenen Einkristalle als monomeres, donorstabilisiertes Tris(2,3,5,6-tetrafluor-4-pyridyl)indium(III), $\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot 2\text{EtCN}$, identifiziert. Der homologe Pentafluorphenyl-Komplex dagegen, $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{D}$, wurde in der

Literatur sowohl als 1:1-Addukt (D = MeCN, EtCN, Et₂O, Glyme, DMAP) [10, 25, 81] als auch als 1:2-Addukt (D = 2 DMSO, 2 THF, 2 bipy) [82] beschrieben.

In(C₅F₄N)₃·2EtCN wurde nach einer Soxhlet-Extraktion mit Dichlormethan analytisch rein in einer Ausbeute von ca. 35 % (bezogen auf AgF) als farbloser, feuchtigkeitsstabiler und in Dichlormethan und Benzol schwerlöslicher Feststoff erhalten.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von In(C₅F₄N)₃·2EtCN in Aceton-d₆ werden für die C-2,6- und die C-3,5-Atome jeweils ein Dublett von Multipletts bei 145,6 ppm und 143,6 ppm mit einer identischen ¹J_{C,F}-Kopplung von ca. 247 Hz detektiert. Das breite Singulett bei 121,6 ppm kann sowohl dem C-4-Atom als auch dem nitrilischen C-Atom der Donorliganden zugeordnet werden. Die Methylene- und die Ethylgruppe des Propionitrils zeigen Resonanz bei 10,8 ppm (tq) und 10,7 ppm (qt).

Im entsprechenden ¹H-NMR-Spektrum zeigt In(C₅F₄N)₃·2EtCN Resonanz bei 2,45 ppm (q, CH₃CH₂CN) und 1,24 ppm (t, CH₃CH₂CN) mit ³J(¹H-¹H) = 7,7 Hz.

Im EI-Massenspektrum von In(C₅F₄N)₃·2EtCN (20 eV) kann der Molekülpeak nicht beobachtet werden. Das donorstabilisierte Molekül spaltet dabei zuerst Propionitril ab und fragmentiert zum donorfreen Molekölion [In(C₅F₄N)₃]⁺ (m/z: 565 (26 %)). Dieses zerfällt dann hauptsächlich in das dem Hg(C₅F₄N)₂ isovalente Fragment [In(C₅F₄N)₂]⁺ (m/z: 415 (100 %)) und [C₅HF₄N]⁺ (m/z: 151 (17 %)).

In(C₅F₄N)₃·2EtCN schmilzt zwischen 126 und 130 °C unter Verlust von EtCN und zersetzt sich mit beginnender Braunfärbung ab 140 °C. Dieses bei der Schmelzpunktbestimmung und bei der massenspektrometrischen Untersuchung beobachtete thermische Verhalten weist darauf hin, dass die Verbindung möglicherweise durch Vakuumsublimation donorfreen darstellbar ist.

Obwohl zahlreiche Untersuchungen zur Perfluororganylindium-Chemie in der Literatur beschrieben wurden, z. B. [10, 14, 81-85], sind Kristallstrukturen von homoleptischen, donorstabilisierten Derivaten der Zusammensetzung In(R_f)₃·D bislang unbekannt. Die hier unten vorgestellte Struktur stellt daher das vierte Beispiel zu den bislang kristallographisch charakterisierten Perfluorarylindium-Verbindungen In(C₆F₅)Br₂·2THF [84],

$\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ [85] und $[\text{PNP}][\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ [10] dar. Sie ist zugleich die erste Kristallstruktur einer neutralen Indium(III)-Verbindung mit drei Perfluoraryl-Liganden.

Die Kristallstruktur von $\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot 2\text{EtCN}$ ($a = 988,0(1)$ pm, $b = 902,9(1)$ pm, $c = 2793,6(1)$ pm, $\beta = 97,17(1)^\circ$, $Z = 4$) ist in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) gelöst worden und ist der von $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot \text{EtCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ sehr ähnlich.

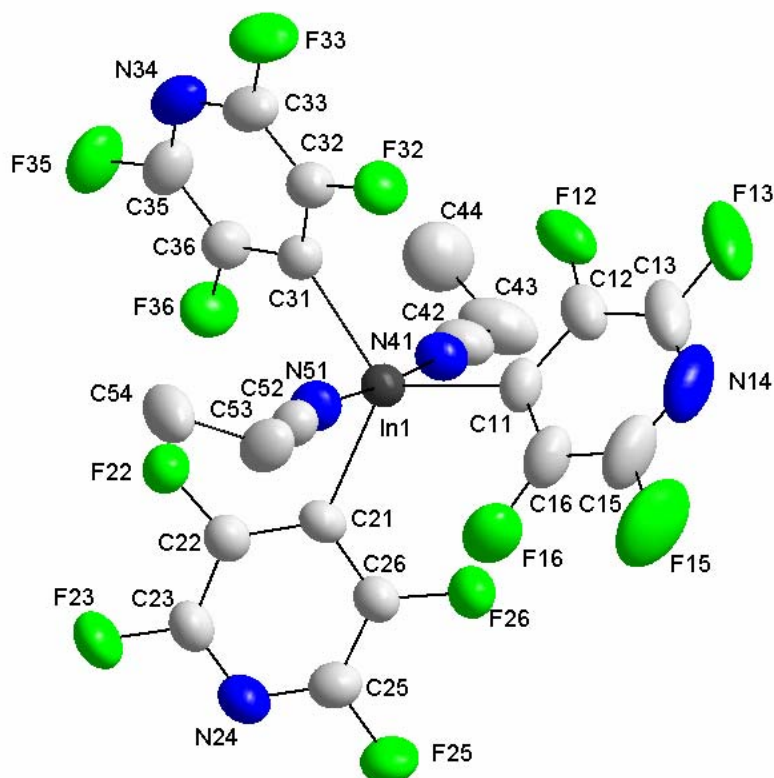


Abb. 2-17: Molekülstruktur von $\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot 2\text{EtCN}$

Die $\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot 2\text{EtCN}$ -Moleküle liegen im Kristall monomer vor. Wie aus Abbildung 2-17 ersichtlich ist, liegt das In-Atom im Zentrum einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide (Summe der drei (C-In-C)-Bindungswinkel: $359,1^\circ$). Die drei Tetrafluorpyridyl-Ringe besetzen die äquatoriale Ebene mit einem mittleren (C-In-C)-Bindungswinkel von $109,7^\circ$, während die Propionitril-Liganden nahezu linear mit einem (N-In-N)-Bindungswinkel von 176° auf den axialen Positionen stehen. Diese axiale Anordnung der Liganden mit den elektronegativeren Atome entspricht dem nach dem VSEPR-Modell Erwarteten [86] (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: siehe Tabelle A3-3 im Anhang).

Die In-N-Abstände (238 und 244 pm) sind deutlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von In und N (≈ 353 pm [61]), liegen aber um ca. 18 bzw. 24 pm oberhalb der Summe der entsprechenden Kovalenzradien (220 pm [87]), so dass hier ein gewisser Kovalenzanteil in den In-N-Bindungen nicht überbewertet und die Verbindung anstelle von „hypervalent“ lediglich als hyperkoordiniert bezeichnet werden kann. Die In-C-Abstände (216,6–217,6 pm) liegen dagegen im erwarteten Kovalenzbereich. Hier wird wie schon in $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Br}_2 \cdot 2\text{THF}$ [84] und $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ [85] ebenfalls eine fünffache Koordination für das In-Atom gefunden.

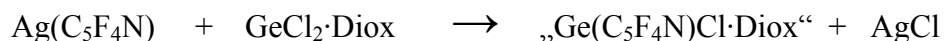
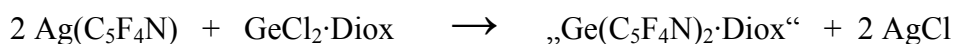
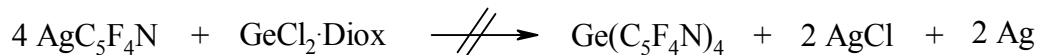
2.6 Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Ge, $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Diox}$, Sn und Pb

2.6.1 Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Ge bzw. mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Diox}$

Zwischen $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ und elementarem Germanium findet in Propionitril keine Reaktion statt. Auch nach einer Reaktionszeit von 18 Stunden bei 60 °C liegt das Edukt $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ unverändert vor. Dies ist offensichtlich der allgemein bekannten kinetischen Reaktionsträgheit der elementar vorliegenden Tetrele zuzuschreiben. Beispielsweise mussten oxidative Additionen von Alkylhalogeniden an Silizium und Germanium bei drastischen Bedingungen und unter Zusatz eines Cu-Katalysators durchgeführt werden [88]. Die Synthese des amorphen, für eine Oxidation durch Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen möglicherweise besser geeigneten Germaniums, konnte entgegen Literaturvorschriften [89] nicht reproduziert werden. Daher wurden als Alternative Austauschreaktionen zwischen $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ und dem kommerziell erhältlichen Dioxankomplex $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Diox}$ untersucht.

Bei der Umsetzung von $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in einem molaren Verhältnis von ca. 4 : 1 in Propionitril fällt ein weißer Niederschlag aus, dessen violette Verfärbung nach dem Filtrieren als Indiz für die erwartete Bildung von AgCl angesehen werden kann. Das ^{19}F -NMR-Spektrum der farblosen Reaktionslösung zeigt einen 50 %igen Umsatz unter Bildung einer einzigen $\text{Ge}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Verbindung mit den Resonanzen $\delta(\text{F-2,6}) = -95,3$ (m) und $\delta(\text{F-3,5}) = -128,4$ (m, $^1J_{\text{C,F}} \approx 248$ Hz). Obwohl die ortho-Fluorresonanz mit der für $\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ sehr vergleichbar ist ($-127,8$ ppm [90]), wird hier eine oxidative $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Übertragung auf das Ge(II)-Zentrum unter Bildung einer erwartungsgemäß stabilen Ge(IV)-Verbindung dadurch ausgeschlossen, dass keine Ag-Abscheidung beobachtet werden konnte. Auch die Beobachtung, dass die Reaktionslösung sich beim geringsten Kontakt mit der Luft sofort

trübt (weißer Niederschlag), spricht dagegen und deutet vielmehr auf einen zwar in Lösung etwas donorstabilisierten, jedoch sehr hydrolyse- und luftempfindlichen Ge(II)-Komplex hin, etwa der Zusammensetzung „Ge(C₅F₄N)₂·Diox“ oder „Ge(C₅F₄N)Cl·Diox“:



Die Verlängerung der Reaktionszeit um mehrere Stunden sowie die Erhöhung der Reaktionstemperatur bis auf 90 °C führen laut ¹⁹F-NMR-Spektren zu keinem weiteren Umsatz. Der oben erhaltenen Reaktionslösung wird daher soviel von einer Lösung von GeCl₂·Diox in Propionitril unter Rühren zugetropft, bis kein AgCl mehr ausfällt. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt nun die Signale des Eduktes Ag(C₅F₄N) nicht mehr, es werden aber neben den (F-3,5)-Resonanzen für das oben postulierte Ge(II)-Derivat (δ(F-3,5) = -128,4 (m)) weitere (F-3,5)-Signale für mindestens zwei Ge(C₅F₄N)-Derivate bei -126,1 ppm („t“) und -125,2 ppm („t“) detektiert. Das relative Verhältnis der drei Ge-Verbindungen kann aus dem ¹⁹F-NMR-Spektrum zu etwa 60 : 40 : 20 geschätzt werden.

Bei einem weiteren Ansatz von Ag(C₅F₄N) mit GeCl₂·Dioxan im molaren Verhältnis von ca. 2 : 1 wird im ¹⁹F-NMR-Spektrum die Bildung von mindestens fünf Ge(C₅F₄N)-Derivaten mit zum Teil sehr ähnlichen Resonanzen beobachtet, und bei denen das in dem 4:1-Ansatz beobachtete Derivat das Hauptprodukt mit einem Anteil von ca. 60 % darstellt. Versuche, das Hauptprodukt aus diesem komplexen Reaktionsgemisch abzutrennen, erschienen als wenig erfolgreich. Die Reaktionsbedingungen zur Erhöhung der Selektivität der Reaktion scheinen aber optimierbar zu sein.

Darüber hinaus ist dies eine weitere Bestätigung dafür, dass Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen, zumindest Perfluoraryl-silber(I)-Verbindungen, wohl als wirksame nukleophile R_F-Übertragungsreagenzien auf bestimmte Elementhalogenide geeignet sind (s. Einleitung, Kap. 1). Daher und nicht zuletzt wegen der nicht eingehend erforschten Chemie niedervalenter Organogermanium-Spezies sind hier weitere Untersuchungen von Interesse.

2.6.2 Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$

Bei der Umsetzung einer propionitrilischen Lösung von $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ mit elementarem Zinn bleibt die Oxidation trotz mehrerer Tage Rührens bei Raumtemperatur auf einer Stufe stehen, die – wie bei den analogen Reaktionen mit Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen (Kap. 2.2.1-2.2.3) – einem Tris(tetrafluorpyridyl)stannylsilber „ $\text{AgSn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot \text{EtCN}$ “ und/oder einem Bis[tris(tetrafluorpyridyl)stannyl]argentat „ $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3)_2]$ “ zugeordnet werden kann.

Was $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Derivate betrifft, zeigt das ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abb. 2-18) das (F-2,6)-Signal für eine verschwindend kleine Menge an $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ bei -91,2 ppm und vier Signale für die oben postulierte(n) Zwischenstufe(n), wobei die F-2,6-Atome zwei getrennte Multipletts aufweisen (-95,2 und -95,6 ppm), während die Signale der F-3,5-Atome sich nahezu vollständig überlagern (-123,4 und -123,8 ppm; Multiplett mit „Schulter“).

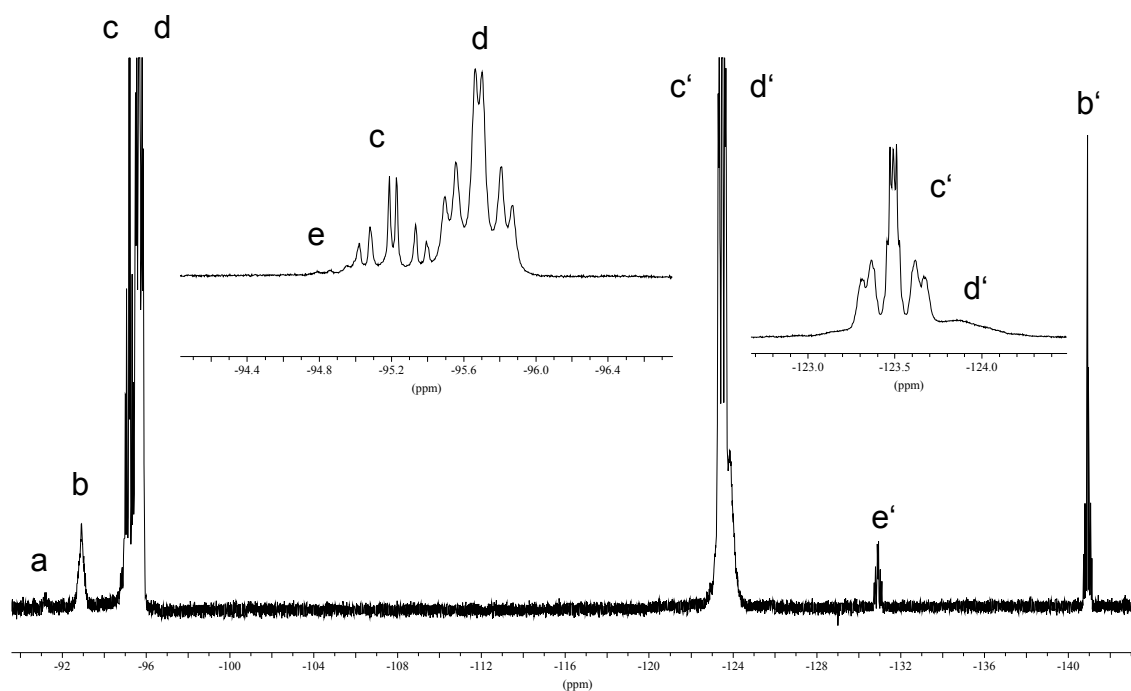


Abb. 2-18: ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (a: $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$, b: $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$, e: $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{F}_4\text{N}$, c/d: „ $\text{AgSn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3/\text{Ag}[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3)_2]$ “)

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur bis auf ca. 85 °C führt zu keinem nennenswerten Fortschreiten der Bildung von $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$. Wird aber die Reaktionslösung des RT-Ansatzes im Vakuum bis zur „Trockene“ eingengt und der gelbliche, klebrige Rückstand einer Thermolyse unter gleichzeitiger Vakuumsublimation unterzogen, wird, wenn auch in einer

geringen Ausbeute von 10 %, analysenreines $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ erhalten. Der Rückstand der Thermolyse/Sublimation (schwarzer und weißer Feststoffe) enthält laut ^{19}F -NMR-Untersuchungen in EtCN nicht sublimiertes $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ als Hauptprodukt und ein weiteres $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Derivat ($\delta(\text{F-2,6}) = -92,0$ (m) und $\delta(\text{F-3,5}) = -126,7$ (m)), bei dem es sich auf Grund einer vor der Pyrolyse durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchung (EI) um das Distannan $\text{Sn}_2(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_6$ handeln könnte.

$\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ kristallisiert wie die bisher bekannten $\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ [91], $\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ [49], $\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ [49], $\text{Pb}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ [92], $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ [93], $\text{Sn}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4$ [94] und $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ [95] tetragonal in der gleichen Raumgruppe wie die drei letztgenannten (P -4 2₁ c, Nr. 114).

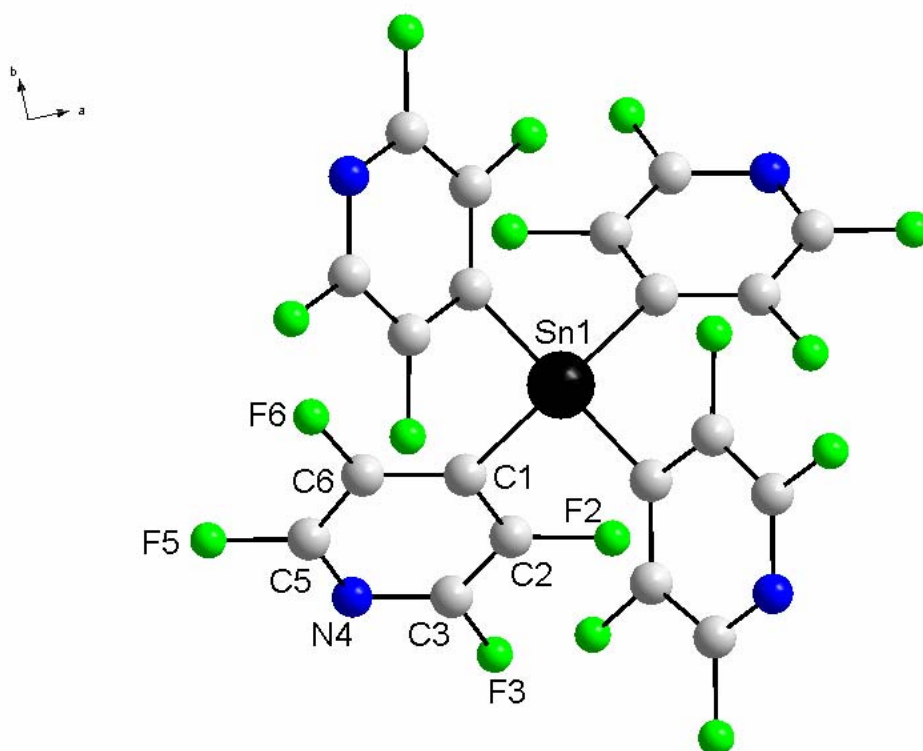


Abb. 2-19: Projektion der Molekülstruktur von $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ entlang $[001]$ – mit dem Bezeichnungsschema für die Atome (nicht bezeichnete Atome stellen durch Symmetrie erzeugte Atome dar)

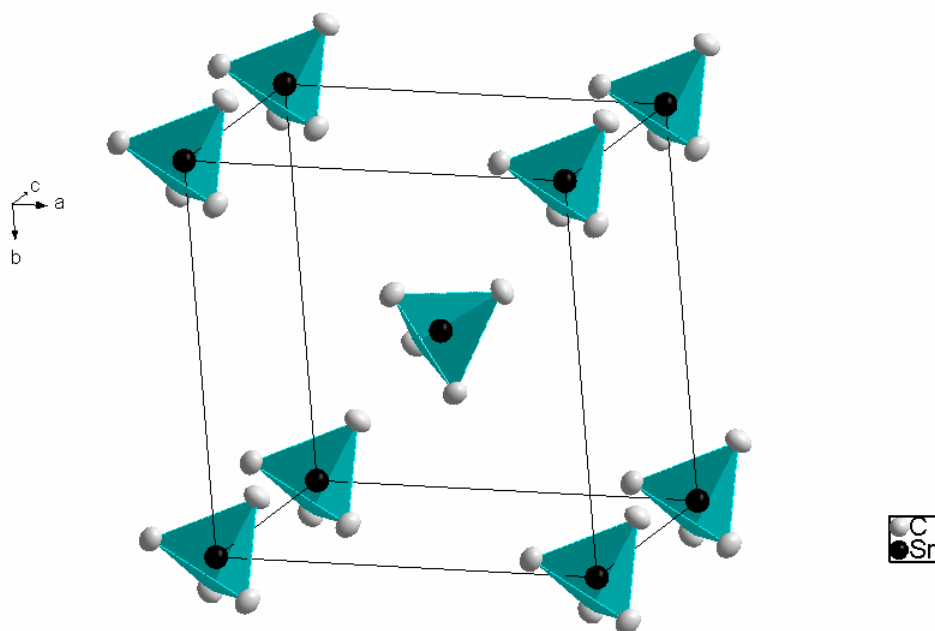


Abb. 2-20: Elementarzelle von $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ - aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Sn- und die C_{ipso} -Atome eingezeichnet.

Der Kristall besteht aus diskreten $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ -Molekülen, in denen das Sn-Atom von vier Tetrafluorpyridyl-Liganden nahezu ideal tetraedrisch koordiniert ist (Abb. 2-19 und 2-20).

Die Molekülstruktur lässt sich auf Grund der tetragonalen Symmetrie durch drei Parameter vollständig charakterisieren, nämlich durch zwei C-Sn-C-Bindungswinkel von $106,5(2)^\circ$ (2x) und $111,0(1)^\circ$ (4x) und einen Sn-C-Bindungsabstand von $215,5(4)$ pm (4x). Dieser Abstand ist um ca. 3 pm länger als in der homologen C_6F_5 -Verbindung [49], liegt aber immer noch unterhalb der Summe der Kovalenzradien von C und Sn (217 pm [87]). Die C-Sn-C-Bindungswinkel sind dagegen sehr vergleichbar mit denen in $\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (weitere, ausgewählte Bindungsabstände: siehe Tabelle A4-2 im Anhang).

2.6.3 Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Blei

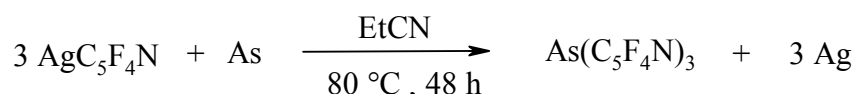
Die Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Blei führt nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden bei Raumtemperatur selektiv zu einem $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Elementderivat, dessen ^{19}F -NMR-Resonanzen ($\delta(\text{F-2,6})/\delta(\text{F-3,5}) = -98,8/-115,4$) zwar im Verschiebungsbereich der Ausgangsverbindung $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]$ ($-98,9$ ppm/ $-114,1$ ppm) liegen; die entsprechenden Signale sind wie bei den in Kapitel 2.4 postulierten Zn- und Cd-Argentaten jedoch sehr breit und zeigen keine Aufspaltung. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um ein Bleiargentat des Typs

„Pb[Ag(C₅F₄N)₂]₂·2EtCN“, wie dies auch für die analoge Reaktion von AgC₆F₅ mit Blei postuliert wurde [25]. Dieses Intermediat ist aber im Gegensatz zu denen von Zn und Cd in Lösung weitgehend thermisch stabil. Auch der Versuch, „Pb[Ag(C₅F₄N)₂]₂·2EtCN“ durch Pyrolyse in Pb(C₅F₄N)₄ zu überführen, gelang im Unterschied zu „Pb[Ag(C₆F₅)₂]₂·2EtCN“ nicht und führte vielmehr zu einer Zersetzung zu 4,4'-Oktafluorbipyridin, (C₅F₄N)₂, und Ag[Ag(C₅F₄N)₂].

2.7 Umsetzungen von AgC₅F₄N mit Elementen der 15. Gruppe

2.7.1 Darstellung und Kristallstruktur von As(C₅F₄N)₃

Bei der Umsetzung von Ag(C₅F₄N) mit elementarem Arsen in EtCN bei ca. 80 °C wird Tris(2,3,5,6-tetrafluor-4-pyridyl)arsen(III), As(C₅F₄N)₃, selektiv gebildet. Nach anschließender Extraktion mit CH₂Cl₂ der im Vakuum getrockneten Reaktionsmischung wird As(C₅F₄N)₃ analysenrein in einer Ausbeute von 45 % als farbloser Feststoff erhalten.



As(C₅F₄N)₃ ist im Gegensatz zu den noch unten zu beschreibenden homologen Sb- und Bi-Verbindungen (Kap. 2.7.2 und 2.7.3) hydrolysestabil. Hinsichtlich dieser Stabilität ist As(C₅F₄N)₃ mit dem homologen C₆F₅-Derivat, As(C₆F₅)₃ [96], vergleichbar.

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung werden die zwei Resonanzen für As(C₅F₄N)₃ bei δ(F-2,6) = -91,3 (m) und δ(F-3,5) = -129,7 (m) detektiert.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von As(C₅F₄N)₃ in CD₃CN werden die drei erwarteten Signale detektiert, von denen aber nur das Triplett bei 126,9 ppm mit ²J(¹³C-¹⁹F) ≈ 27 Hz dem C-4-Atom eindeutig zugeordnet werden kann. Eine Unterscheidung zwischen den C-2,6- und C-3,5-Atomen kann dagegen nicht getroffen werden, da sich die Multipletts der beiden entsprechenden Dubletts bei 144,4 ppm und 144,0 ppm (beide mit ¹J(¹³C-¹⁹F) ≈ 255 Hz) völlig überlagern.

Das EI-Massenspektrum von $\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ (70 eV) zeigt den Molpeak als intensivsten Peak an (100 %). Weitere wesentliche Peaks werden für $[\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]^+$ (44 %), $[\text{C}_{10}\text{F}_6\text{N}_2]^+$ (36 %), $[\text{C}_{10}\text{F}_5\text{N}_2]^+$ (52 %), $[\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})]^+$ (17 %) und $[\text{AsF}_2]^+$ (?) (40 %) detektiert.

$\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit $a = 1045,3(1)$ pm, $b = 1176,6(1)$ pm, $c = 1360,3(1)$ pm, $\beta = 98,74(1)^\circ$ und $Z = 4$.

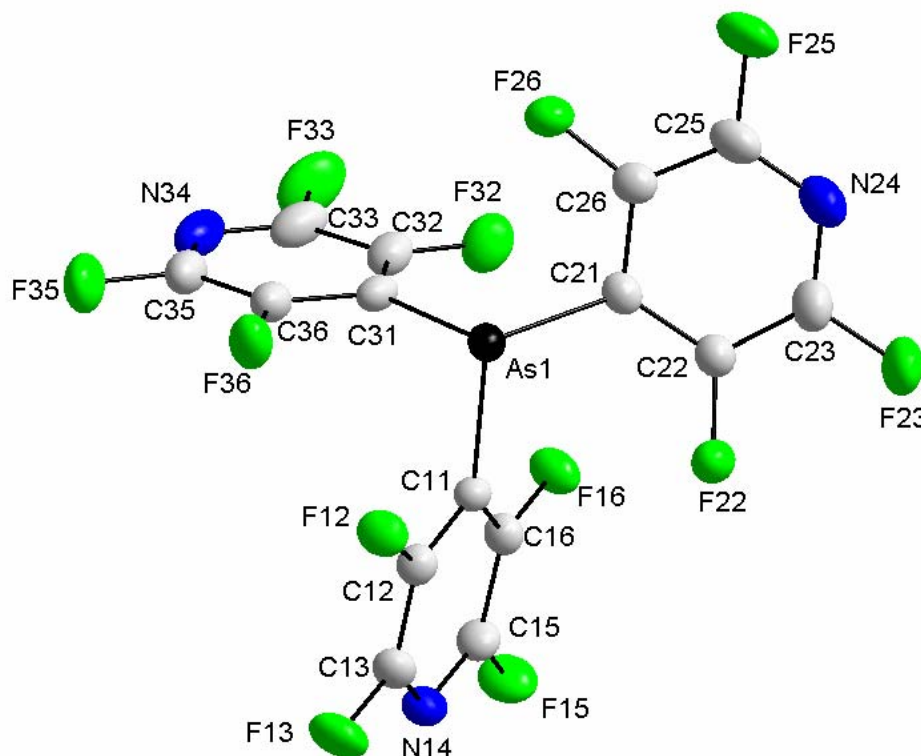


Abb. 2-21: Molekülstruktur von $\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$

Wie Abbildung 2-21 zeigt und wie es bei sämtlichen bislang strukturell charakterisierten Triarylpnictogen-Verbindungen der Fall ist, ist das $\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ -Molekül ψ -tetraedrisch gebaut mit dem As-Atom im Zentrum einer stark verzerrten trigonalen Pyramide. Diese nach dem VSEPR-Modell zu erwartende Abweichung vom idealen Tetraederwinkel zeigt der mittlere C-As-C-Bindungswinkel mit $98,8(1)^\circ$. Der mittlere As-C-Bindungsabstand beträgt $197,1(2)$ pm und ist nur geringfügig länger als der für die homologe C_6F_5 -Verbindung gefundene ($196,5(2)$ pm) [97] (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: siehe Tabelle A4-3 im Anhang).

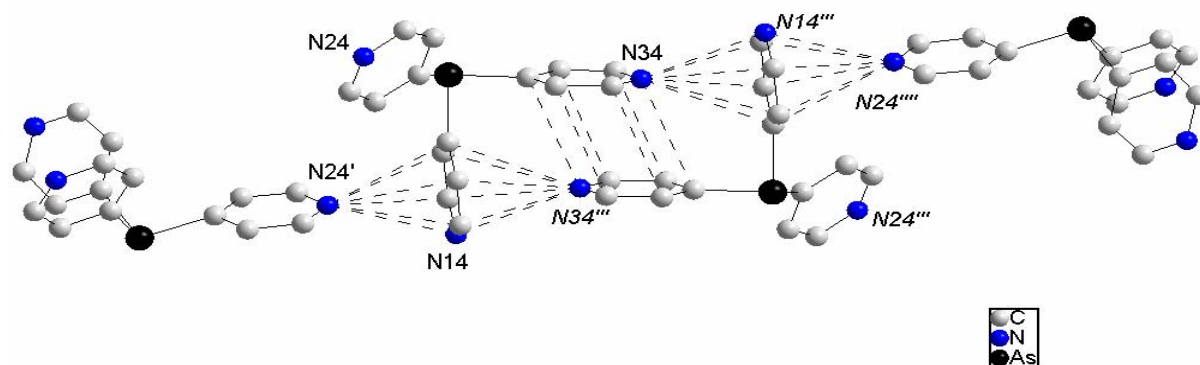


Abb. 2-22: Ausschnitt aus der Polymerstruktur von $\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ - aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Fluoratome nicht eingezeichnet.

Interessant und bei den bislang literaturbekannten Strukturen von Triarylpnictogen-Verbindungen nie beobachtet, ist hier die gegenseitige Ausrichtung der Tetrafluorpyridylringe von benachbarten $\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ -Molekülen im Kristall und die damit verbundenen π - π - und π -N-Wechselwirkungen (s. Abb. 2-22): Die Ringe 34 und 34'' sind mit einem interplanaren Abstand von 353,1(2) pm etwas versetzt übereinander gestapelt. Diese Stapelung stellt eine Grenze zwischen den im Englischen mit „offset-stacking“ und „face-to-face-stacking“ bezeichneten Geometrien dar (s. Abb. 2-23, (b) und (c)) [98] und wird in der Literatur mit Abständen von bis zu 360 pm als „positive“ π - π -Wechselwirkung bezeichnet, z. B. [70, 98, 99]. Zusätzlich zeigt jedes N24- und jedes N34-Atom senkrecht auf das Zentrum des Ringes 14 mit Abständen von jeweils 308,3(2) und 314,6(2) pm, woraus sich eine doppelte „Ecke-zu-Fläche“-Stapelung ergibt („edge-to-face stacking“, (a) in Abb. 2-23). Diese beiden π -N-Abstände müssen signifikant kürzer sein als die Summe der van der Waals-Radien von N (154 pm [87]) und einem perfluorierten Pyridinring. Für diesen Vergleich wird der von L. Pauling 1942 angegebene van der Waals-Radius von 170 pm für C_6H_5 herangezogen [100]. Während die Wechselwirkung N34-Ring14 hauptsächlich für dimere Einheiten zwischen zwei Nachbarmolekülen sorgt, führt die Wechselwirkung N24-Ring14 zu einer Vernetzung dieser Dimere zu unendlichen Ketten.

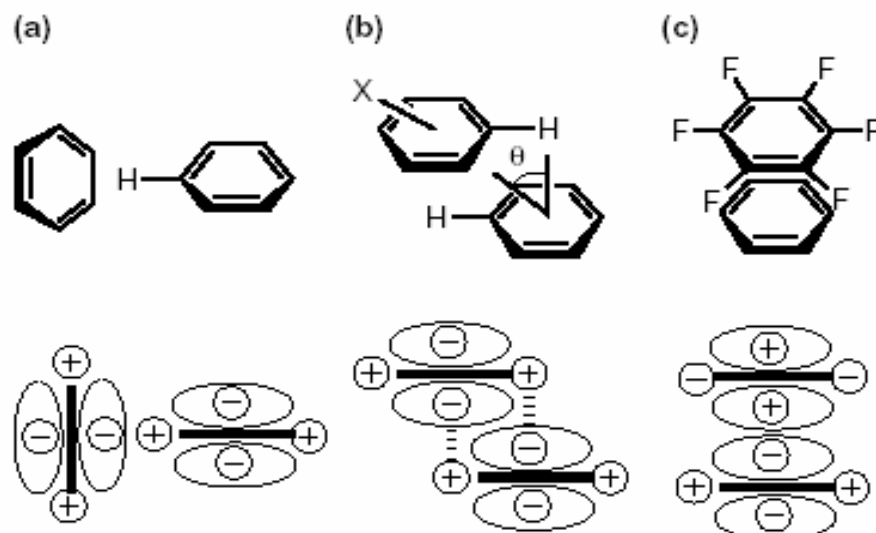


Abb. 2-23: Geometrien von aromatischen Wechselwirkungen. (a) edge-face; (b) offset-stacked; (c) face-to-face stacked – entnommen aus [98]

Da diese Packungsarten auch bei dem homologen P-Derivat, $P(C_5F_4N)_3$, beobachtet wurden [101], dagegen aber nicht bei den bislang bekannten Strukturen von nicht heteroaromatischen Triarylpnictogen-Verbindungen, können sie nicht nur auf eventuelle Packungseffekte, sondern auch auf die „freie“ Koordinationsstelle am N-Atom des Tetrafluorpyridyl-Liganden zurückgeführt werden. Diese Art intermolekularer van der Waals-Wechselwirkungen im Kristall ist offensichtlich eine Ursache dafür, dass $As(C_5F_4N)_3$ und $P(C_5F_4N)_3$ um ca. 60 °C bzw. 50 °C höher schmelzen als die entsprechenden C_6F_5 -Derivate (106 °C für $As(C_6F_5)_3$ [96] und 117 °C für $P(C_6F_5)_3$ [102]).

2.7.2 Umsetzung von AgC_5F_4N mit Antimon

Die Reaktion von $Ag(C_5F_4N)$ mit elementarem Antimon in EtCN bedarf vergleichbarer Reaktionsbedingungen wie die analoge Reaktion mit Arsen (ca. 48 Stunden bei ca. 90 °C). Die Reaktion führt selektiv zu einem C_5F_4N -Antimonderivat. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung lässt sich der erhaltene farblose Feststoff nicht mehr in EtCN und anderen polaren Lösungsmitteln vollständig lösen (!). Das Reaktionsprodukt scheint im Gegensatz zu $As(C_5F_4N)_3$ und dem relativ stabilen $Sb(C_6F_5)_3$ [96] luft- und feuchtigkeitsempfindlich zu

sein. Das Reaktionsprodukt konnte nur ^{19}F -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch als $\text{Sb}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ identifiziert werden.

$\text{Sb}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum des Feststoffes in CD_3CN Resonanz bei $\delta(\text{F-2,6}) = -92,2$ (m) und $\delta(\text{F-3,5}) = -124,2$ (m) mit $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 250$ Hz. Daneben werden die Signale für das Hydrolyseprodukt $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$ mit einer relativen Intensität von ca. 28 % detektiert.

Im Massenspektrum von $\text{Sb}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ (70 eV-EI in MeCN) wird der Molpeak als Peak größter Masse detektiert (m/z: 571 (48 %)). Als weitere intensive Peaks werden die für $[\text{HC}_5\text{F}_4\text{N}]^+$ (m/z: 151 (100 %)), für $[\text{C}_{10}\text{F}_5\text{N}_2]^+$ (m/z: 243 (81 %)) und für $[\text{SbF}_2]^+$ (?) (m/z: 159 (45 %)) detektiert.

Auf Grund der oben erwähnten Empfindlichkeit und geringen Löslichkeit von $\text{Sb}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ wurden hier keine Kristallisationsversuche unternommen.

2.7.3 Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Bismut

Die Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ aus $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ und Bismut bedarf im Gegensatz zu den analogen Reaktionen mit Arsen und Antimon keiner erhöhten Reaktionstemperatur. $\text{Bi}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ bildet sich selektiv bei Raumtemperatur nach einer Reaktionszeit von ca. 24 Stunden. Es ist jedoch, ähnlich der homologen Sb-Verbindung, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich und unterscheidet sich in dieser Hinsicht von der homologen C_6F_5 -Verbindung, $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [103, 104]. Diese extreme Empfindlichkeit von $\text{Bi}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ zeigt sich weiterhin beim Versetzen der propionitrilischen Reaktionslösung mit O-Donorlösungsmitteln wie DMSO oder DMF. Hierbei scheidet sich augenblicklich ein farbloser bis gelblicher (mit DMF) bzw. bräunlicher (mit DMSO) Feststoff ab; die ^{19}F -NMR-Spektren der entsprechenden überstehenden Lösungen zeigen nur noch die Signale für das Hydrolyseprodukt $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$. Der Feststoff wurde nicht untersucht; es kann sich aber dabei nur um ein Oxid bzw. Hydroxid handeln ($\text{Bi}(\text{OH})_3$ oder $\text{BiO}(\text{OH})$). Dagegen bleibt die Reaktionslösung beim Versetzen mit den N-Lewis-Basen Pyridin und 4-Dimethylaminopyridin klar und die entsprechenden ^{19}F -NMR-Spektren weisen mit einer sehr geringen Hochfeldverschiebung aller F-Resonanzen (ca. 0,4 ppm) auf die Bildung eines

entsprechenden Lewis-Säure/Base-Adduktes hin. Ein Kristallisationsversuch des DMAP-Adduktes von $\text{Bi}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ lieferte nur Einkristalle von reinem DMAP.

Des Weiteren konnte $\text{Bi}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ massenspektrometrisch eindeutig nachgewiesen werden. Das entsprechende EI-Massenspektrum des Feststoffes zeigt im Wesentlichen den Molpeak (m/z: 659 (100 %)) und die Peaks für die Fragmente $[\text{Bi}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]^+$ (m/z: 509 (58 %)), $[\text{Bi}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})]^+$ (m/z: 359 (9 %)) und $[\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}]^+$ (m/z: 151 (14 %)).

Der Unterschied zwischen As-, Sb- und $\text{Bi}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ besteht darin, dass die Reaktionsbedingungen für ihre Bildung von As zum Bi hin weniger drastisch werden, während deren Stabilität gegenüber Feuchtigkeit (generell gegenüber O-Nukleophilen) beim Übergang vom As zu Sb drastisch abnimmt. Offensichtlich durch die stärkere elektronenziehende Wirkung des $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Liganden bedingt, nimmt also die Lewis-Acidität in dieser Verbindungsklasse von As zum Bi hin zu, was zwanglos mit dem stark zunehmenden metallischen Charakter dieser Elemente sowie mit der Zunahme deren Atomradien in dieser Reihenfolge erklärt werden kann.

2.8 Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Elementen der 16. Gruppe

2.8.1 Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Schwefel

$\text{S}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ ist schon seit längerem bekannt [105] und wurde erst kürzlich NMR-spektroskopisch charakterisiert [106]. Die Kristallstruktur der Verbindung ist bislang unbekannt.

Durch Umsetzung von Schwefel mit $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ in Propionitril bei ca. 50 °C konnte ein $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Schwefelderivat als farblose, wachsartige Substanz isoliert werden, dessen ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Daten in CDCl_3 mit den Literaturdaten für $\text{S}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ [106] nicht vollständig übereinstimmen (s. Tab. 2-9). Während die (F-3,5)-Resonanzen nahezu identisch sind, weichen die ^{19}F -Resonanzen für die (F-2,6)-Atome mit 2,2 ppm deutlich voneinander ab.

Tab. 2-9: Vergleich der NMR-Daten des Reaktionsproduktes mit den Literaturdaten für $S(C_5F_4N)_2$ in $CDCl_3$

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
^{19}F	-88,3 (-90,5)*	m (m)*		F-2,6
	-135,4 (-135,2)*	m (m)*		F-3,5
^{13}C	143,4 (144,3)*	dm (dm)*	$^1J(^{13}C-^{19}F) = 249 (245)^*$	C-2,6
	141,2 (143,2)*	dm (dm)*	$^1J(^{13}C-^{19}F) = 262 (260)^*$	C-3,5
	123,8 (125,2)*	t (m)*	$^2J(^{13}C-^{19}F) = 17$	C-4

* Literaturdaten für $S(C_5F_4N)_2$ in $CDCl_3$ [106]

Entweder sind diese Unstimmigkeiten in den NMR-Daten auf apparativ unterschiedliche Messbedingungen zurückzuführen, was eigentlich unwahrscheinlich ist, oder es handelt sich hier, wie bei dem Nebenprodukt der analogen Reaktion mit Selen bei erhöhter Reaktionstemperatur (s. u.), um das Disulfan $S_2(C_5F_4N)_2$. Gegen die Annahme des Sulfans spricht jedoch die wachsartige Konsistenz des hier erhaltenen Produktes, da das literaturbekannte Sulfan als gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt zwischen 43 °C und 56 °C (!) [105, 106] beschrieben wurde. Aber auch gegen das Disulfan spricht die große Übereinstimmung der (F-3,5)-Resonanzen mit den Literaturdaten für $S(C_5F_4N)_2$, da die entsprechenden ortho-Fluorresonanzen für die homologen C_6F_5 -Chalkogen- und Dichalkogen-Verbindungen, $E(C_6F_5)_2$ und $E_2(C_6F_5)_2$, in der Regel einen Unterschied von mindestens 1 ppm untereinander aufweisen (1,7 ppm für S [107], 1 ppm für Se [108] und 1,4 ppm für Te [109, 110]). Daher und auf Grund der starken Tendenz zur Kettenbildung beim Schwefel ist hier die Bildung eines höheren Sulfanes, $S_n(C_5F_4N)_2$ ($n > 2$), auch denkbar. Alle Bemühungen, für eine Strukturbestimmung geeignete Einkristalle aus dem wachsartigen Reaktionsprodukt zu erhalten, blieben ohne Erfolg.

2.8.2 Darstellung und Kristallstruktur von $Se(C_5F_4N)_2$

Die Umsetzung von AgC_5F_4N mit rotem Selen in Propionitril verläuft bei Raumtemperatur noch langsamer als die mit Tellur (s. u.). Eine vollständige und selektive Reaktion wird erst nach zwei Tagen Rühren ^{19}F -NMR-spektroskopisch festgestellt:



Nach Vakuumdestillation aller flüchtigen Bestandteile und Vakuumsublimation des zurückbleibenden Rückstandes wird $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ analysenrein in einer Ausbeute von 53 % (bezogen auf AgF) als farbloser, luft- und feuchtigkeitsstabiler Feststoff isoliert. Weitere Charakterisierung erfolgte durch CHN-Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse.

Wie bei der homologen Te-Verbindung (s. u.) wird auch hier eine Hochfeldverschiebung der (F-2,6)-Resonanzen (2,2 ppm) sowie eine Tieffeldverschiebung der (F-3,5)-Resonanzen (1,7 ppm) beim Übergang von unkomplexiertem $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ zum DMSO-Addukt beobachtet (s. Tab. 2-10), die mit einer Verlagerung der durch diesen Donor-Liganden gelieferten Elektronendichte in den Bereich um das N-Atom des $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Ringes gedeutet werden können.

Tab. 2-10: Lösungsmittelabhängigkeit der ^{19}F -NMR-Daten von $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$

LM	δ (F-2,6)	δ (F-3,5)	Zuordnung
CDCl_3	-88,9	-130,7	$\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$
DMSO- d_6	-91,1	-129,0	$\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$
EtCN	-91,1	-130,0	„ $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{EtCN}$ “

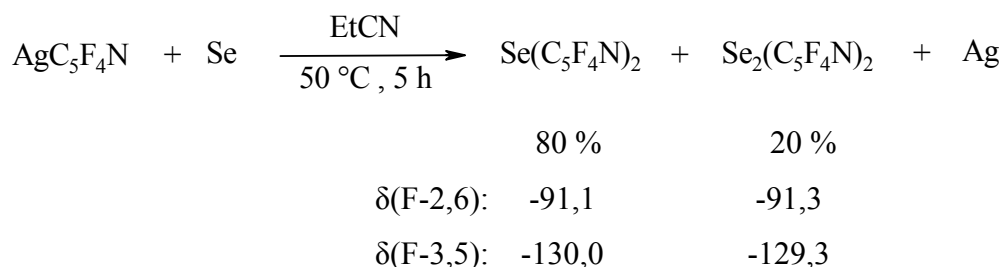
Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ in CDCl_3 werden drei Signale detektiert, von denen aber nur das „Singulett“ bei 119,5 ppm dem C-4-Atom eindeutig zugeordnet werden kann. Eine Unterscheidung zwischen den C-2,6- und C-3,5-Atomen kann dagegen nicht getroffen werden, da sich die Multipletts der beiden entsprechenden Dubletts bei 143,3 ppm und 141,4 ppm ($^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) \approx 250$ Hz bzw. ≈ 260 Hz) sehr überlagern.

Im entsprechenden ^{77}Se -NMR-Spektrum in Aceton zeigt $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ statt einer in Folge der $^3J(\text{Se-F})$ - und der $^4J(\text{Se-F})$ -Kopplungen zu erwartenden Aufspaltung in ein Quintett von Quintetts nur ein Quintett bei 192 ppm mit $^3J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 12$ Hz.

Im EI-Massenspektrum werden im Wesentlichen die Peaks für $[\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]^+$ (100 %) und für $[\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})]^+$ (16 %) detektiert.

Möchte man wie bei der analogen Reaktion mit Tellur die Reaktion durch Temperaturerhöhung beschleunigen und führt daher die Umsetzung bei 50 °C durch, reagiert $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ nach ca. fünfstündigem Rühren zwar vollständig ab; es bildet sich aber neben dem

Hauptprodukt $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ ein zweites $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Derivat (ca. 20 %), dessen (F-3,5)-Resonanz relativ zu der von $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ um 0,7 ppm tieffeldverschoben ist. Die (F-2,6)-Resonanzen der beiden Produkte sind dagegen nahezu identisch. Aus dem ähnlichen Verhalten der ortho-Fluorresonanzen für die literaturbekannten, homologen Verbindungen $\text{Se}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $\text{Se}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ($\Delta\delta(\text{ortho-F}) = 1$ ppm, [108]) lässt sich vermuten, dass es sich bei diesem Nebenprodukt um die Diselenverbindung $\text{Se}_2(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ handelt. Das farblose, kristalline Hauptprodukt, $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$, lässt sich aber von dem bräunlichen öligen Nebenprodukt durch Vakuumsublimation oder Kristallisation aus Dichlormethan leicht abtrennen. Untersuchungen zur Aufklärung der genauen Zusammensetzung des Nebenproduktes wurden nicht unternommen.



$\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ (Nr. 14) mit $a = 2074,6(2)$ pm, $b = 732,0(1)$ pm, $c = 1557,1(2)$ pm, $\beta = 107,13(1)^\circ$ und $Z = 8$. $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ liegt im Kristall monomer mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen vor (s. Abb. 2-24). Die $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Gruppen sind mit C-Se-C-Bindungswinkel von $95,47^\circ$ und $96,16^\circ$ V-förmig angeordnet. Die Verringerung der C-Se-C-Bindungswinkeln sowie die damit gekoppelte Verlängerung der Se-C-Abstände (191,4-192,0 pm) gegenüber denen im homologen $\text{Se}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ [108] sind nicht so ausgeprägt wie beim Übergang von $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ [109] zu $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (s. u.). Die Unterschiede betragen hier im Durchschnitt lediglich $0,8^\circ$ bzw. 0,6 pm (weitere ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: siehe Tabelle A5-2 im Anhang). Analog zu $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ sind auch hier die Moleküle einer kristallographisch unabhängigen Einheit jeweils derart zueinander angeordnet, dass dort schwache Se \cdots N-Wechselwirkungen angenommen werden können (s. Abb. 2-25). Die entsprechenden Se-N-Abstände liegen mit 314,6 pm (Se2-N224') und 321,7 pm (Se1-N114') etwas deutlicher innerhalb des van der Waals-Abstandes von 345/354 pm [61, 87] als bei der homologen Te-Verbindung, so dass sich hier eine schwache polymere Struktur vermuten lässt, während bei $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ nur schwache „Assoziate“ formuliert werden können. Dafür

sprechen die nahezu linearen NSeC-Fragmente mit den Bindungswinkeln $170,7^\circ$ (N114'-Se1-C111) und $171,9^\circ$ (N224'-Se2-C121).

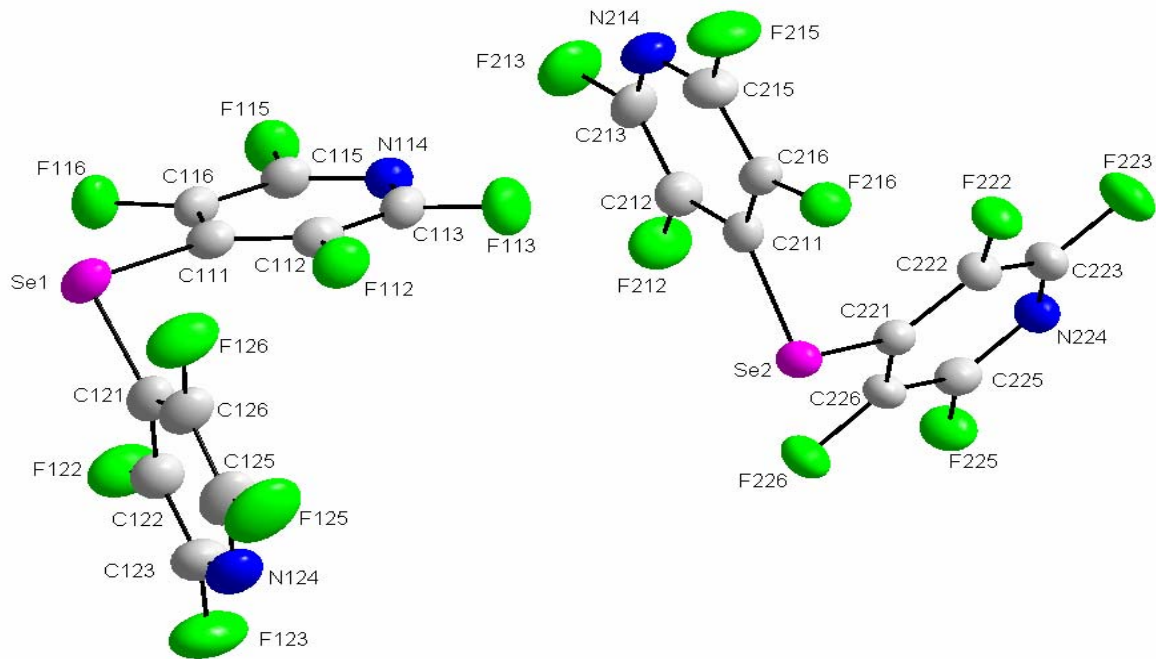


Abb. 2-24: Molekülstruktur von $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$

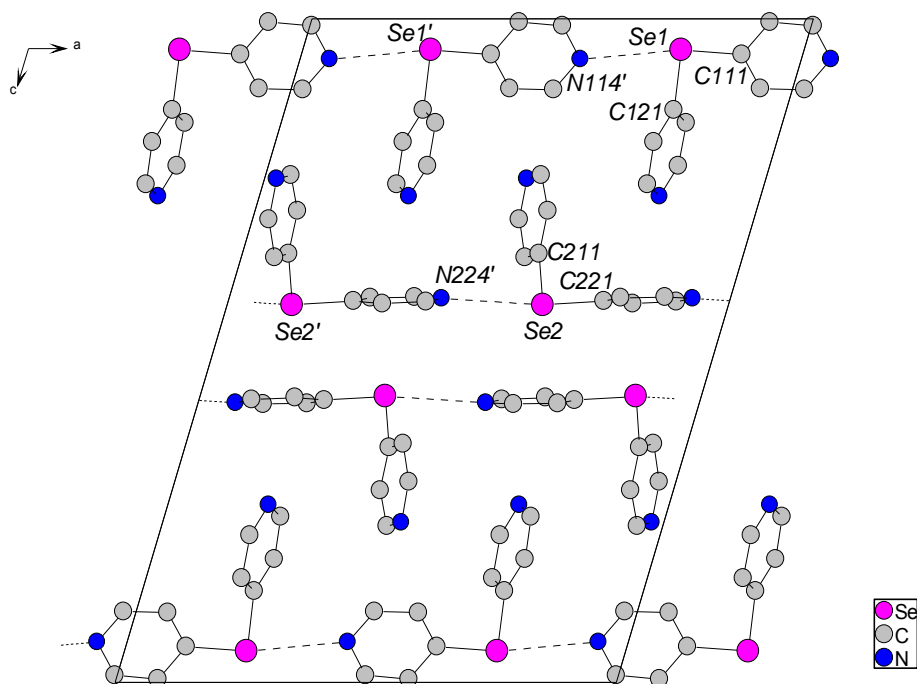


Abb. 2-25: Projektion der Elementarzelle von $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ entlang $[010]$ - aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Fluoratome nicht eingezeichnet.

2.8.3 Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$

Durch Versetzen einer Propionitril-Lösung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit elementarem Tellur wird das vollständige Abreagieren von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ unter selektiver Bildung von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ erst nach einer Reaktionszeit von mindestens 16 Stunden bei Raumtemperatur ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Die Reaktionszeit kann aber im Unterschied zu der analogen Reaktion mit dem Selen auf 4 bis 5 Stunden durch Erwärmen der Reaktionsmischung auf 50 °C verkürzt werden, ohne dass eine Nebenreaktion eintritt.

$\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ zeigt in Propionitril ^{19}F -NMR-Resonanzen bei $\delta(\text{F-2,6}) = -92,3$ (m) und $\delta(\text{F-3,5}) = -120,0$ (m). Auf Grund der beobachteten Lösungsmittelabhängigkeit dieser Resonanzen (s. Tab. 2-11) und der Tatsache, dass $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ in Gegenwart von Komplexbildnern wie Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Tetramethylthioharnstoff (TMTU) im Kristall als Addukt vorliegt (s. Kap. 2.8.4 und 2.8.5), ist davon auszugehen, dass $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ hier ebenfalls als Propionitril-Addukt vorliegt. Propionitril ist jedoch schwächer als DMSO oder TMTU gebunden (s. u.) und wird bereits bei Raumtemperatur im Vakuum abgespalten.

Tab. 2-11: Lösungsmittelabhängigkeit der ^{19}F -NMR-Daten von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$

LM	δ (F-2,6)	δ (F-3,5)	Zuordnung
CDCl_3	-89,0	-121,0	$\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$
DMSO- d_6	-92,3	-119,2	$\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$
EtCN	-92,3	-120,0	„ $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{EtCN}$ “

Die Hochfeldverschiebung der (F-2,6)-Resonanzen von 3,3 ppm sowie die Tieffeldverschiebung der (F-3,5)-Resonanz von 1,8 ppm beim Übergang vom donorfreien $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ zum DMSO-Addukt deuten auf eine Verlagerung der Elektronendichte in den Bereich um das N-Atom des $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Liganden hin.

Wie bei den meisten in dieser Arbeit dargestellten $(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Elementverbindungen ist auch hier eine Unterscheidung zwischen den C-2,6- und C-3,5-Atomen bei der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Charakterisierung von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ in CDCl_3 kaum möglich, da sich die Multipletts der beiden entsprechenden Dubletts bei 142,8 und 142,7 ppm völlig überlagern. Auch die Ähnlichkeit der entsprechenden $^1\text{J}(\text{C}, \text{F})$ -Kopplungskonstanten (ca. 250 und 255 Hz) und die teilweise Überlagerung der ^{13}C - mit den ^{125}Te -Satelliten in den ^{19}F -NMR-Spektren

erschweren eine eindeutige Zuordnung. Das Tripletts bei 106,6 ppm mit ${}^2J({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F}) = 28$ Hz und ${}^1J({}^{13}\text{C}-{}^{125}\text{Te}) = 370$ Hz kann dagegen leicht dem C-4-Atom zugeordnet werden.

Im entsprechenden ${}^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 zeigt $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ ein durch die ${}^3J(\text{Te}, \text{F})$ - und die ${}^4J(\text{Te}, \text{F})$ -Kopplungen bedingtes Quintett von Quintetts bei 426,8 ppm mit ${}^3J({}^{125}\text{Te}-{}^{19}\text{F}) = 25$ Hz und ${}^4J({}^{125}\text{Te}-{}^{19}\text{F}) = 3,5$ Hz.

Im EI-Massenspektrum werden ausschließlich die Peaks für $[\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]^+$ (m/z: 430 (100 %)), $[\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})]^+$ (m/z: 280 (32 %)) und für $[\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}]^+$ (m/z: 151 (1 %)) detektiert.

Die Kristallstruktur von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ ($a = 2548,7(3)$ pm, $b = 590,8(1)$ pm, $c = 1602,4(1)$ pm, $\beta = 104,56(1)^\circ$, $Z = 8$) ist in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ (Nr. 14) gelöst worden.

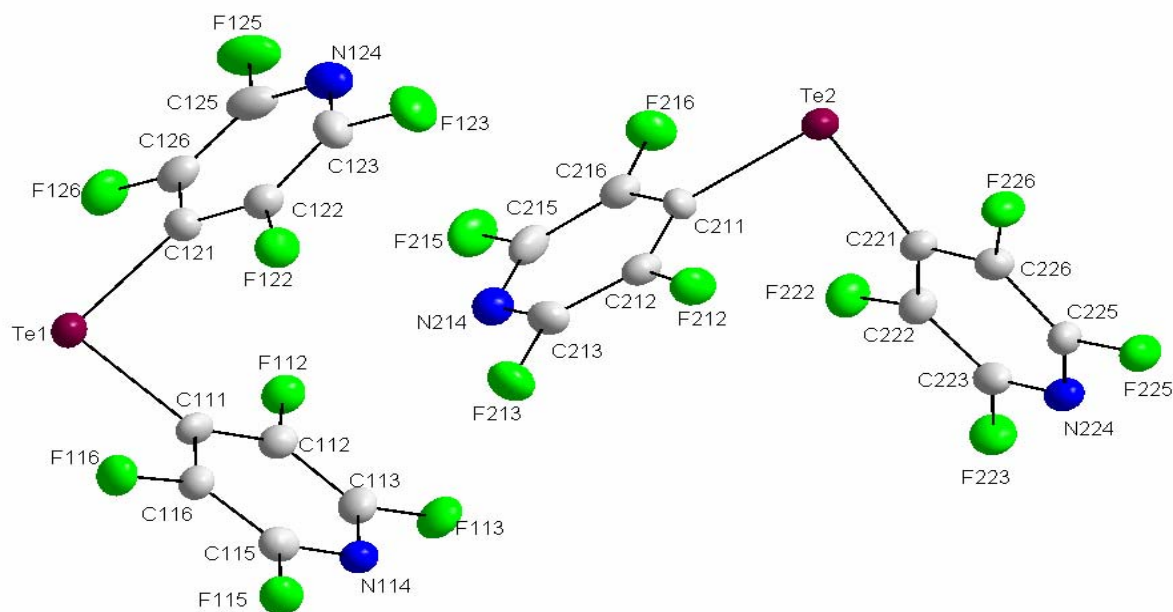


Abb. 2-26: Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$

Genauso wie $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ liegt $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ im Kristall monomer mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen vor (Abb. 2-26). Die $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Gruppen sind jeweils mit nahezu rechtwinkligem C-Te-C-Bindungswinkel ($90,85^\circ$ und $91,73^\circ$) ebenfalls V-förmig angeordnet. Verglichen mit denen in $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ [109], sind diese Bindungswinkel um etwa $2-2,6^\circ$ kleiner, woraus sich nach dem VSEPR-Modell [86] schließen lässt, dass die

GruppenElektronegativität des C_5F_4N - etwas höher ist als die des C_6F_5 -Liganden (Abnahme der Valenzwinkeln mit steigender Elektronegativität der Substituenten). Die Verlängerung der Te-C-Bindungsabstände beim Übergang von $Te(C_6F_5)_2$ (209,4 und 210,1 pm) zu $Te(C_5F_4N)_2$ (211-213 pm) um etwa 2,4 pm ist offenbar eine weitere, mit der Bindungswinkelverkleinerung gekoppelte Folge dieser Elektronegativitätsdifferenz, die bereits von B. Hoge et al. an Hand quantenmechanischer Rechnungen postuliert wurde [27]. Vergleichbare Tendenzen in den C-E-C-Winkel und E-C-Abstände werden, wenn auch in unterschiedlicher Ausprägung, ebenfalls beim Vergleichen weiterer C_5F_4N -Elementverbindungen mit ihren C_6F_5 -Homologen beobachtet (s. Tab. 2-12) und unterstützen somit das bisher Gesagte. Des Weiteren werden wie bei $Se(C_5F_4N)_2$ schwache $Te \cdots N$ -Kontakte (Te2: 312,4 pm; Te1: 327,7 pm) jeweils zwischen den Molekülen einer kristallographisch unabhängigen Einheit beobachtet (s. Abb. 2-27). Diese können aber, obwohl sie deutlich innerhalb des van der Waals-Abstandes (361-374 pm [61, 87]) liegen, nicht wie beim $Hg(C_5F_4N)_2$ als strukturbestimmend angesehen werden. Es handelt sich hierbei lediglich um schwache „Assoziat“, während beim $Hg(C_5F_4N)_2$ eine „echte“ polymere Struktur vorliegt (vgl. mit Abb. 2-14 in Kap. 2.4.3). Weitere ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: siehe Tabelle A5-3 im Anhang.

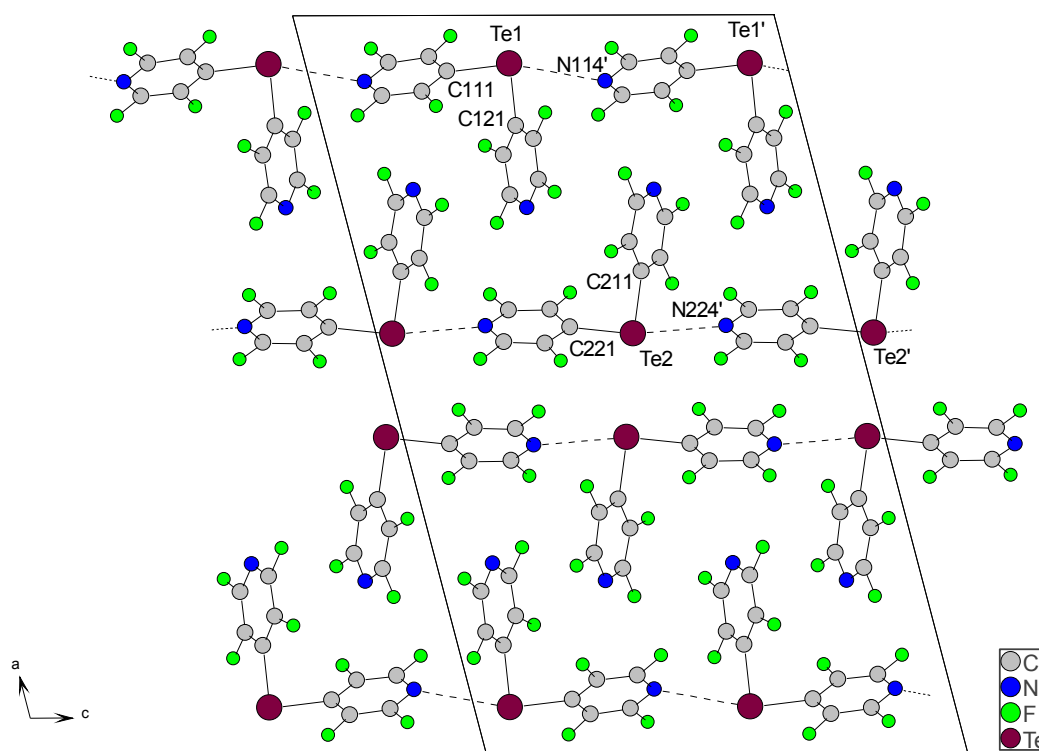


Abb. 2-27: Projektion der Kristallstruktur von $Te(C_5F_4N)_2$ entlang $[010]$

Tab. 2-12: Gegenüberstellung der mittleren E-C-Abstände / C-E-C-Bindungswinkel in ER_n (R = C₅F₄N, C₆F₅)

ER _n	R = C ₅ F ₄ N	R = C ₆ F ₅
HgR ₂	209,6 pm / 174,6° 206,7 pm / 172,0°	204,9 pm / 178,8° [65]
SnR ₄	215,5 pm / 106,5° u. 111,0°	212,6 pm / 105,5° u. 111,5° [49]
PR ₃	184,4 pm / 94,8-105,8° [101]	183,0 pm / 99,6-106,0° [111]
AsR ₃	197,0 pm / 91,2-103,5°	196,5 pm / 96,1°-102,4° [97]
SeR ₂	191,7 pm / 95,8°	191,1 pm / 96,61° [108]
TeR ₂	212,2 pm / 91,3°	209,7 pm / 93,3° [109]
TeR ₂ ·TMTU	215,4 pm / 87,7°	214,5 pm / 90,6° [112]

2.8.4 Kristallstrukturen von E(C₅F₄N)₂·DMSO (E = Se, Te)

Se(C₅F₄N)₂ und Te(C₅F₄N) reagieren mit den Lewis-Basen Dimethylsulfoxid (DMSO) und Tetramethylthioharnstoff (TMTU; Kap. 2.8.5) unter Ausbildung von Lewis-Säure/Base-Addukten des Typs E(C₅F₄N)₂·D.

Se(C₅F₄N)₂·DMSO und Te(C₅F₄N)₂·DMSO kristallisieren isotyp in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14). (Se/Te: a = 958,6(2)/969,1(1) pm, b = 1794,5(2)/1778,2(2) pm, c = 898,3(2)/928,2(1) pm, β = 96,35(1)/98,52(1)°, Z = 4). Da die beiden Addukte isostrukturell sind, werden ihre Molekülstrukturen im Folgenden gemeinsam diskutiert und nur am Beispiel der Te-Verbindung abgebildet. In Abbildung 2-28 ist exemplarisch die Molekülstruktur von Te(C₅F₄N)₂·DMSO dargestellt. Wie diese zeigt, ist das Chalkogen-Atom in E(C₅F₄N)₂·DMSO (E = Se, Te) nahezu planar von zwei C₅F₄N- und zwei DMSO-Liganden koordiniert, wobei der zweite DMSO-Ligand von einem Nachbarmolekül stammt. Die nahezu ideale Planarität wird mit einer Winkelsumme von 359,70° (Se) bzw. 359,95° (Te) dokumentiert. Die Anordnung der Valenzelektronen entspricht nach dem VSEPR-Modell einem stark verzerrten Oktaeder mit den nichtbindenden Elektronenpaare in den axialen Positionen (AX₄E₂-Typ). Aus der vierfachen Koordination des Chalkogen-Atoms resultiert für E(C₅F₄N)₂·DMSO im Kristall eine polymere Struktur mit parallel angeordneten und unendlichen E-O-Ketten (s. Abb. 2-29 und 2-30). Hierbei sind die durchschnittlichen E-O-Bindungslänge (SeO: 289,2 pm / TeO: 284,9 pm) wesentlich kleiner als die Summe der jeweiligen van der Waals-Radien (SeO/TeO: 340/360 pm [87]), so dass man hier relativ

starke dative E-O-Bindungen annehmen kann. Die Verkürzung dieser dativen Bindungslängen um 4,3 ppm vom Se zum Te korreliert zwar nicht mit dem Größenverhältnis dieser beiden Atomen ($r(\text{Se/Te})_{\text{kov.}}$: 117/137 pm [87]); sie steht jedoch in Einklang mit der in den Kapiteln 2.8.2 und 2.8.3 an Hand der Hochfeldverschiebungen der (F-2,6)-Resonanzen postulierten Verlagerung der Elektronendichte in den Bereich um das N-Atom, die in der Tat etwas ausgeprägter bei $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$ sind (Se/Te: 2,2/3,3 ppm). Mit anderen Worten: $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ ist Lewis-azider als $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$. Die mittleren E-C-Bindungsabstände (SeC/TeC: 193,1/213,5 pm) liegen alle im erwarteten Bereich derartiger kovalenter Bindungen. Die Verringerung der C-E-C-Bindungswinkel um ca. $3,7^\circ$ (Se) bzw. $4,5^\circ$ (Te) sowie die geringe Verlängerung der E-C-Abstände um ca. 1,4 pm gegenüber denen in den unkomplexierten Verbindungen lassen sich neben dem sterischen Anspruch der DMSO-Liganden mit dem Übergang vom AX_2E_2 - zum AX_4E_2 -Typ mit 3-Zentren-4-Elektronen-Bindungen (C-Te-O bzw. C-Se-O) erklären. In Tabelle 2-13 sind die wichtigsten Bindungsparameter einiger Diarylchalkogen(II)-Verbindungen zusammengestellt (weitere, ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel für $\text{E}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$ (E = Se, Te): siehe Tabellen A6-2 und A6-3 im Anhang).

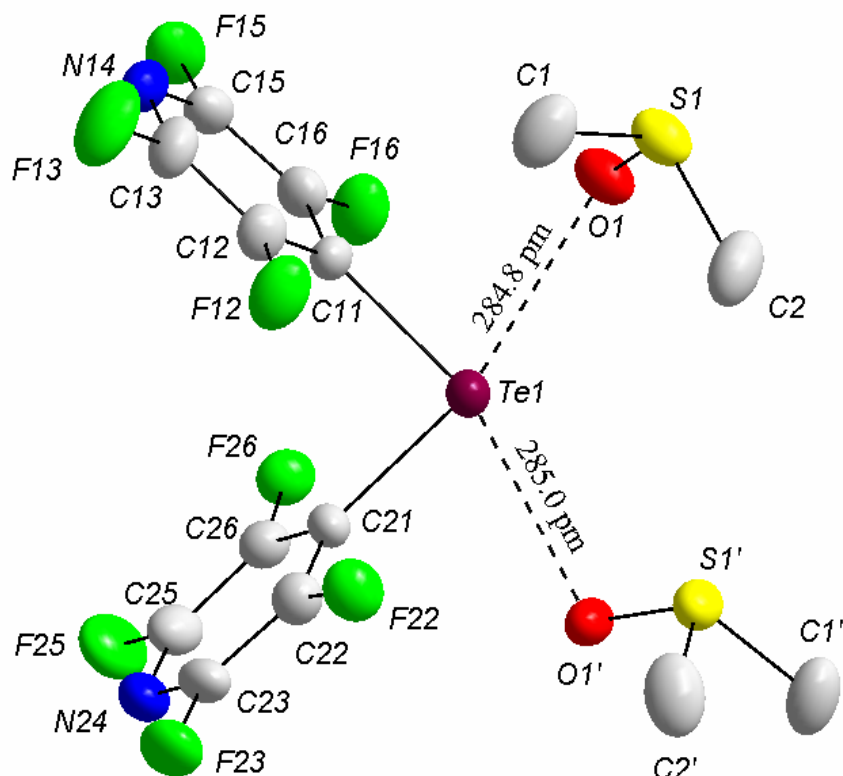


Abb. 2-28: Koordination von Te^{II} in $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$ – analoges gilt für $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$.

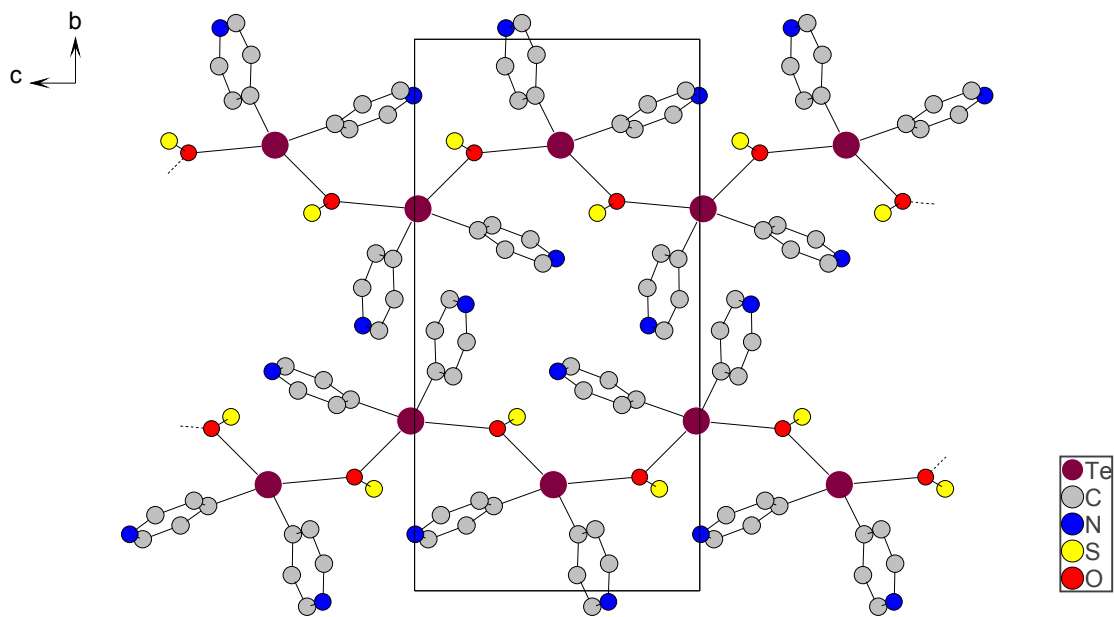


Abb. 2-29: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$ entlang $[100]$ - aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Fluoratome der $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ - und die Methylgruppen der DMSO-Liganden nicht eingezeichnet.

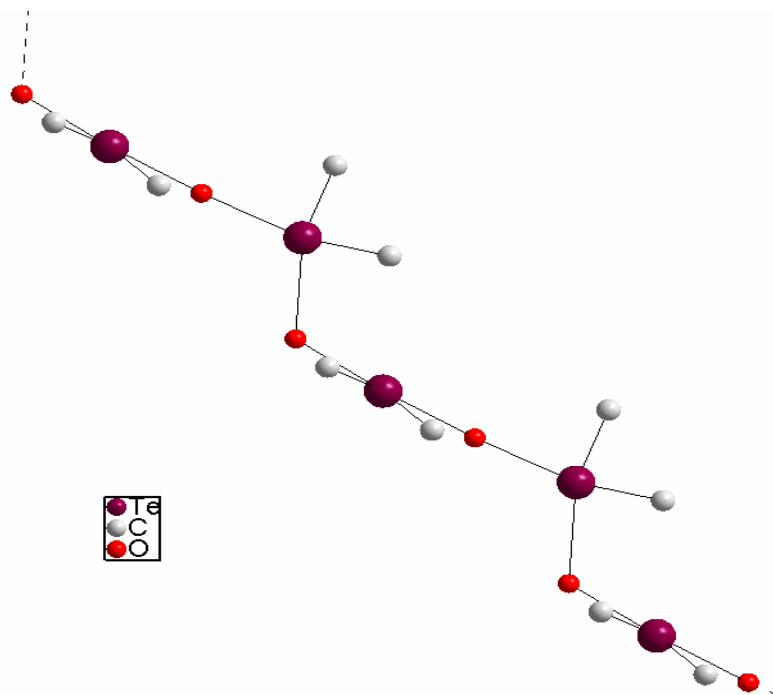


Abb. 2-30: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$ - aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Te-, die O- und die C_{ipso} -Atome eingezeichnet.

Tab. 2-13: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungsparameter* einiger Diarylchalkogen-Verbindungen und deren DMSO- bzw. TMTU-Addukten

	E-C [pm]	C-E-C [°]	E·D ^{**} [pm]
Se(C ₅ F ₄ N) ₂	191,7	95,81	
Se(C ₆ F ₅) ₂ [108]	191,1	96,61	
Se(C ₅ F ₄ N) ₂ ·DMSO	193,1	92,13	289,2
Te(C ₅ F ₄ N) ₂	212,1	91,29	
Te(C ₆ F ₅) ₂ [109]	209,7	93,30	
Te(C ₅ F ₄ N) ₂ ·DMSO	213,5	86,82	284,9
Te(C ₅ F ₄ N) ₂ ·TMTU	215,4	87,69	316,2
Te(C ₆ F ₅) ₂ ·TMTU [112]	214,5	90,63	324,6

* Durchschnittswerte. ** D: O beim DMSO- und S beim TMTU-Addukt

2.8.5 Kristallstruktur von Te(C₅F₄N)₂·TMTU

Die Kristallstruktur von Te(C₅F₄N)₂·TMTU ($a = 1062,5(1)$ pm, $b = 2032(1)$ pm, $c = 901,4(1)$ pm, $\beta = 90,59^\circ$, $Z = 4$) ist in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14) gelöst worden.

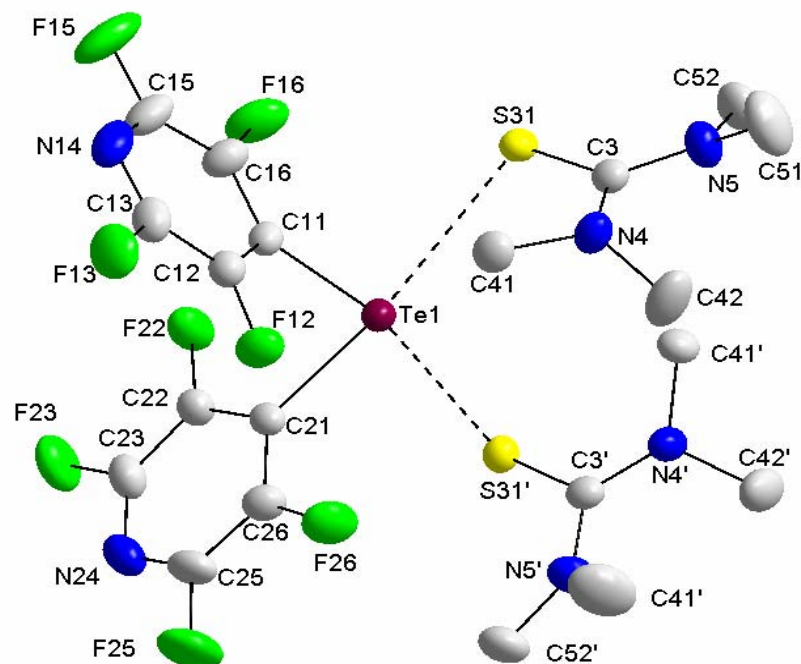


Abb. 2-31: Koordination von Te^{II} in Te(C₅F₄N)₂·TMTU

Die in Abbildung 2-31 dargestellte Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2\cdot\text{TMTU}$ ähnelt denen von $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2\cdot\text{DMSO}$ und $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2\cdot\text{DMSO}$ so sehr, dass das im vorhergehenden Kapitel Gesagte zum größten Teil sich hier übertragen lässt:

- Analoge polymere Struktur aus Te-S-Ketten (wie in Abb. 2-29 und 2-30)
- Pseudo-oktaedrische Anordnung der Valenzelektronen (AX_4E_2 -Typ)
- Nahezu ideale Planarität des C_2TeS_2 -Strukturfragmentes (Winkelsumme von $359,90^\circ$)

Die interatomaren Abstände Te-C liegen mit 215,2 und 215,6 pm knapp oberhalb der Summe der Kovalenzradien von 214 pm [87]. Die Te-S-Bindungslängen (Te1-S31: 317,4 pm; Te-S31': 315,1 pm) sind wesentlich kleiner als die Summe der van der Waals-Radien von 386-405 pm [61, 87]), so dass man hier analog zu den E-O-Bindungen in $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2\cdot\text{DMSO}$ und $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2\cdot\text{DMSO}$ relativ starke dative Te-S-Bindungen annehmen kann.

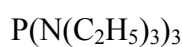
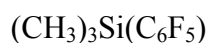
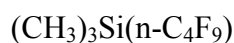
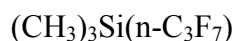
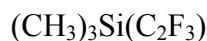
Zum Vergleich der Bindungsverhältnisse bietet sich am besten die Molekülstruktur der analogen C_6F_5 -Verbindung, $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\cdot\text{TMTU}$ [112], an: Dass die elektronenziehende Wirkung des $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ - etwas stärker ist als die des C_5F_6 -Liganden, wird hier erneut dokumentiert, nämlich durch die Verringerung des CTeC-Winkels um 3° , die Verlängerung des mittleren C-Te-Abstandes um 1 pm und insbesondere durch die Verkürzung der dativen Te-S-Bindungslänge um ca. 8,4 pm beim Übergang von $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\cdot\text{TMTU}$ zu $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2\cdot\text{TMTU}$ (s. Kap. 2.8.4, Tab. 2-13). Die Strukturparameter der TMTU-Liganden sind jedoch in beiden Addukten nahezu identisch (Weitere, ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: siehe Tabelle A7-2 im Anhang).

3 Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

Kommerziell erworbene Chemikalien:

Substanz	Herkunft
AgF	Apollo Scientific Ltd, Bredbury, UK
C ₂ F ₃ I	ABCR GmbH, Karlsruhe
Pentafluorpyridin	ABCR
[PNP]Cl	Aldrich GmbH, Taufkirchen
Trimethylchlorsilan	Bayer AG, Leverkusen (Hochschullieferung)
Zink	Merck KGaA, Darmstadt
Cadmium	Merck
Quecksilber	Riedel-de-Haen AG, Seelze-Hannover
Aluminium (Pulver)	Unbekannt
Ga	ABCR
In (In-Shot 1-3 mm)	Heraeus, Karlsruhe
Thallium	Merck
Germanium (lump)	Ventron, Karlsruhe
GeCl ₂ ·Diox	Gelest, Inc.
Zinn (Folie)	Merck
Blei (Staub)	Merck
Arsen	Merck
Antimon	Merck
Bismut	Acros
Schwefel	Unbekannt
Tellur	Merck

Die folgenden Edukte wurden von Herrn Dr. Wieland Tyrra und seinen technischen Assistentinnen, Frau S. Buslei und Frau Silke Kremer, nach Literaturvorschriften dargestellt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt:



α -Zinn

Se (rot)

In Anlehnung an Literaturvorschriften hergestellte Ausgangsverbindungen:

Substanz	Literatur
4H-C ₅ F ₄ N	[113]
(CH ₃) ₃ Si(C ₂ F ₅)	[114]

Herstellung von Trimethyl(2,3,5,6-tetrafluorpyridyl)silan, Me₃SiC₅F₄N

Die Darstellung von Me₃SiC₅F₄N, erfolgt in zwei Schritten:

- Reduktion von C₅F₅N mit Zn / NH₃ / H₂O zu 4H-C₅F₄N in Anlehnung an [113]
- Lithierung von HC₅F₄N mit BuLi in Et₂O und anschließende Trimethylsilylierung mit Me₃SiCl.

In einem 500 mL-Rundkolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler werden 26,4 g (404,45 mmol) Zn und 135 mL halbkonzentrierte NH₃-Lösung vorgelegt. Dazu werden dann 13 mL (112,4 mmol) C₅F₅N bei 0 °C und unter Rühren gegeben. Nach 5 Stunden Rühren bei dieser Temperatur wird die Reaktionsmischung weitere 12 h bei RT gerührt, mit Wasser verdünnt und langsam auf 110 °C erwärmt. Die organische Phase (untere im Wasserabscheider) wird abgetrennt, mit 2,5 %iger Salzsäure neutralisiert, mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und anschließend abdestilliert (Siedepunkt: 102 °C).

Ausbeute: 14,7 g HC₅F₄N (97,7 mmol, 87 % bezogen auf C₅F₅N)

NMR-spektroskopische Daten von HC₅F₄N (ohne Lösungsmittel, Aceton-d₆ als externes Lockmittel)

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
¹⁹ F	-94,1	s, "br"		F-2,6
	-142,2	m	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 259	F-3,5
¹³ C	146,1	dm	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) ≈ 244	C-2,6
	144,6	dm	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 259	C-3,5
	121,8	dt	¹ J(¹³ C- ¹ H) = 170	C-4
			² J(¹³ C- ¹⁹ F) = 21	
			³ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 3,5	
¹ H	6,7	m	¹ J(¹ H- ¹³ C) = 170	

14,5 g $\text{HC}_5\text{F}_4\text{N}$ (97 mmol) werden in 80 mL Diethylether bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt und dazu 48,5 mL einer 2M Pentanlösung von BuLi (97 mmol) in einem Tropftrichter unter Rühren langsam zugetropft. Nach einer Stunde Rühren bei dieser Temperatur wird die gelbliche Reaktionsmischung auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht und mit 12,3 mL (97 mmol) frisch destilliertem Me_3SiCl tropfenweise versetzt. Man lässt die Reaktionsmischung auf RT auftauen, filtriert vom ausgefallenen LiCl ab und entfernt die leichtflüchtigen Bestandteile (Et_2O , Pentan und $\text{HC}_5\text{F}_4\text{N}$) am Rotationsverdampfer (bis ca. $116\text{ }^\circ\text{C}$).

Der Rückstand (bräunliche, dicke Flüssigkeit) wird mit Na_2SO_4 versetzt und einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterzogen.

Siedepunkt: $130\text{ }^\circ\text{C}$ bei ca. 0,1 mbar. (Lit. [115]: $40\text{ }^\circ\text{C}$ bei ca. 0,6 mbar)

Ausbeute: 16,8 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_5\text{F}_4\text{N}$ (75,2 mmol, 77 % bezogen auf $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$)

NMR-spektroskopische Daten von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_5\text{F}_4\text{N}$ (ohne Lösungsmittel, Aceton- d_6 als externes Lockmittel)

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
^{19}F	-94,2	m	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) \approx 250$	F-2,6
	-131,3	m	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) \approx 250$	F-3,5
^{13}C	143,8	dm	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 251$	C-2,6
	142,5	dm	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 247$	C-3,5
	132,2	t	$^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 30$	C-4
	-2,3	q	$^2\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 121$	$(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{SiC}_5\text{F}_4\text{N}$
^1H	0,5	s	$^2\text{J}(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) \approx 122$	$(\text{C}\underline{\text{H}}_3)_3\text{SiC}_5\text{F}_4\text{N}$

4 Analyse- und Meßmethoden

Kernresonanzspektren

Die NMR-Spektren wurden mit den NMR-Spektrometern AC 200, AMX 300 und AVANCE 400 der Firma Bruker, Analytische Messtechnik GmbH, Karlsruhe, aufgenommen. Alle ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionslösungen wurden in 4 mm Innenröhrchen gemessen. Als Locksubstanz diente deuteriertes Aceton, welches sich in einem 5 mm Außenröhrchen befindet. Bei den isolierten Produkten wurden die Proben unter Schutzgas in deuterierten, über Molsiebe getrockneten Lösungsmitteln aufgenommen und gemessen. Messfrequenzen und Standardsubstanzen sind in Tabelle 4-1 aufgeführt. Die Spektren wurden, wenn nicht anders beschrieben, bei Raumtemperatur aufgenommen. Hochfeldverschobene Signale sind mit negativem, tieffeldverschobene mit positivem Vorzeichen relativ zum entsprechenden externen Standard angegeben. Alle chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben. Kopplungskonstanten werden ohne Berücksichtigung der Vorzeichen in Hz angegeben. Die Simulation der Spektren erfolgte mit dem Programm gNMR 4.1.0 für Windows der Firma Ivory Soft, im Vertrieb der Cherwell Scientific Publishing.

Tab. 4-1: Messfrequenzen und Standardsubstanzen für die NMR-Spektren

Kern	Spektrometer / Messfrequenz [MHz]			Referenzsubstanz
	AC 200	AMX 300	AVANCE 400	
^1H	200,13	-	-	TMS
^{13}C	50,35	75,40	100,61	TMS
^{19}F	188,31	282,35	376,49	CCl_3F
^{199}Hg	-	53,51	71,66	$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$
^{119}Sn	-	111,92	149,21	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$
^{125}Te	-	-	126,24	$\text{Te}(\text{CH}_3)_2$
^{77}Se	-	57,24	-	$\text{Se}(\text{CH}_3)_2$

Massenspektren

Die EI-Massenspektren wurden mit den Massenspektrometern CH 5 DE und Thermo Quest Finnigan MAT 95 der Firma Finnigan MAT GmbH, Bremen, aufgenommen. Es wurde das Elektronenstoßionisationsverfahren mit 20 eV verwendet. Die Quelltemperatur betrug 160 °C.

Die ESI-Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer MAT 900S der Firma Finnigan MAT GmbH, Bremen, aufgenommen (3 kV an der Kapillare, MeCN als Solvens, Flussrate 2 µl/min.).

Alle angegebenen Intensitäten beziehen sich auf den intensivsten Peak im Isotopengatter. Die Berechnung der Isotopengatter erfolgte mit dem Programm ISOPRO [116].

Elementaranalysen

Die C, H, N-Analysen wurden mit einem Gerät vom Typ CHNO Rapid der Firma Heraus und einem CHNS Euro Elementaranalysator 3000 der Firma Hekatech durchgeführt. Trägergas ist in beiden Fällen Helium.

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät vom Typ MFB-595-010M der Firma Gallenkamp, England sowie mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur vom Typ Stuart SMP10 der Firma Bibby Sterlin LTD, England.

Röntgenstrukturanalyse

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem Flächenzähler-Diffraktometer (IPDS II, Stoe & Cie., Mo K_{α} , $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 40 mA, Graphitmonochromator [002]). Für die Röntgenstrukturanalyse wurde jeweils ein Einkristall unter dem Polarisationsmikroskop in ein Markröhrchen überführt und mit wenig Schliffett fixiert. Schwingungsellipsoide in den Abbildungen der Molekülstrukturen sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeichnet.

5 Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden mit Schlenk- und Standardvakuum-Techniken unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Allgemeine Synthesevorschrift für Perfluororganylsilber(I)-Lösungen in Propionitril:

Die Herstellung der Propionitril-Lösungen von Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen erfolgt in Anlehnung an [25]. Bei allen unten durchgeführten Ansätzen wird, wenn nicht anders beschrieben, in einem Maßstab von 2 mmol gearbeitet.

Zu einer gerührten Suspension von 0,25 g (2,0 mmol) AgF in ca. 6 ml Propionitril werden bei Raumtemperatur 2,2 mmol Me_3SiR_f auf einmal gegeben. Bei den meisten Ansätzen wird kurz nach der Zugabe des Silans eine leicht exotherme Reaktion und eine von der Bildung eines Silberspiegels begleitete Schwarzfärbung der Reaktionsmischung beobachtet. Nach ca. 2 Stunden Rühren wird das entstandene Me_3SiF und der eventuell noch vorhandene Überschuss an Me_3SiR_f im Vakuum destillativ entfernt. Die so erhaltenen, farblosen Lösungen werden von dem schwarzen Bodenkörper abpipettiert oder abdekantiert und ohne weitere Reinigung für weitere Umsetzungen verwendet. Für die direkten Umsetzungen mit den Elementen (Kap. 5.2-5.8) wird auf diese Trennung verzichtet.

5.1 Versuche zur Darstellung neuer sowie bereits bekannter Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen

5.1.1 Umsetzungen von $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)$ mit AgF in Propionitril und in Triethylamin

Ansatz in Propionitril:

Die Umsetzung erfolgt aus 2 mmol AgF und 2,2 mmol $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)$ nach der oben beschriebenen Arbeitsvorschrift. Nach einer Reaktionszeit von ca. 2 Stunden wird die Reaktionslösung ^{19}F -NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 2 h Rühren bei RT

δ	Aufspaltung	Integral	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-73,6	s	0,12	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 290^{**}$ $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 36^{**}$	AgOCOCF_3
-75,1	s	0,01		?
-75,3	s	0,01		?
-81,8	s	0,05		?
-82,7	s	0,04		?
-84,3 / -84,6	s, br	2,22*		$\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)$ und $[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-85,7	q	0,36	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 3$	CHF_2CF_3
-86,6	s	0,05		?
-109,0	s, br	0,55		$\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)$
-110,9	q	0,05	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 19$?
-112,6	d	1,00	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) \approx 46$	$[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-118,7	s	0,03		?
-121,5	s	0,01		?
-138,9	s	0,07		?
-139,2	dq	0,23	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 3$ $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	CHF_2CF_3
-157,2	m	0,56	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 274$	Me_3SiF

* Da sich die zwei Resonanzen überlagern, werden die Signale gemeinsam integriert.

** Entnommen aus einem anderen Spektrum in CD_3CN

Ansatz in Triethylamin:

Bei diesem Ansatz ginge es nur darum, zu überprüfen, ob die in der analogen Reaktion in Propionitril beobachtete Zersetzung zu AgOCOCF_3 (s. Kap. 2.1.1) ebenfalls in Triethylamin eintritt. Die Umsetzung erfolgt aus 3 mmol AgF und 3,2 mmol $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)$ analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift auf Seite 67. Nach 2 Stunden Rühren wird die Reaktionslösung ^{19}F -NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung

δ	Aufspaltung	Integral	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-82,6	s	0,04		Me ₃ SiCF ₂ CF ₃
-85,1	d	1,46	³ J(¹⁰⁹ Ag- ¹⁹ F) \approx 8 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 280 ² J(¹³ C- ¹⁹ F) = 55	AgCF ₂ CF ₃ ·NEt ₃
-86,6	q	0,01	³ J(¹⁹ F- ¹⁹ F) = 3	CHF ₂ CF ₃
-103,6	m (8 Linien)	0,02	ⁿ J(?-?) = 7	?
-109,2 (-109,6)*	dm	1,00 (1,00)*	² J(¹⁰⁹ Ag- ¹⁹ F) \approx 66 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 302	AgCF ₂ CF ₃ ·NEt ₃
-111,7 (-112,1)*	d	0,01 (0,04)*	² J(¹⁰⁹ Ag- ¹⁹ F) \approx 50	[Ag(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-129,3	m	0,03		Me ₃ SiCF ₂ CF ₃

* Literaturdaten [20]

5.1.2 Darstellung und Kristallisation von [PNP][Ag(C₂F₅)₂]

Eine Lösung von Ag(C₂F₅) in EtCN - hergestellt aus 2 mmol AgF und 2,2 mmol Me₃Si(C₂F₅) nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift auf Seite 67 - wird zu einer Lösung von 0,7 g [PNP]Cl (1,22 mmol) in 5 ml EtCN unter Rühren gegeben. Die überstehende Lösung wird durch Abpipettieren vom ausgefallenen AgCl getrennt und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Es bleibt ein farbloser, kristalliner Feststoff zurück, welcher in DMF-d₇ ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht wird.

¹⁹F-NMR-Spektrum des Rückstandes in DMF-d₇, gemessen bei RT

δ	Aufspaltung	Integral	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-73,2	s	2,95	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 295 ² J(¹³ C- ¹⁹ F) = 34	AgOCOCF ₃
-83,2	m	0,96	³ J(¹⁰⁹ Ag- ¹⁹ F) \approx 7	[Ag(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-83,5	s	1,36		AgCF ₂ CF ₃ ·D oder [Ag(CF ₂ CF ₃)Cl] ⁻
-83,6	s	0,08		?
-83,9	s	0,08		?
-85,0	q	0,22		CHF ₂ CF ₃
-106,7	d	1,00	² J(¹⁰⁹ Ag- ¹⁹ F) \approx 63	AgCF ₂ CF ₃ ·D oder [Ag(CF ₂ CF ₃)Cl] ⁻
-111,5	dq	0,70	² J(¹⁰⁹ Ag- ¹⁹ F) \approx 47	[Ag(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-113,9	s	0,10		?
-139,0	dq	0,09		CHF ₂ CF ₃
-139,6	m	0,08		?
-174,0	s, br	2,21		„HF“ [117]

Farbloses und zum Teil einkristallines Material wurde durch langsames Aufkondensieren von Et₂O aus der bei Raumtemperatur stehenden Hälfte eines H-Rohrs auf die andere Hälfte, in der eine gesättigte EtCN-Lösung bei -60 °C vorliegt, erhalten. Es wurden Einkristalle von [PNP][Ag(C₂F₅)₂] erhalten und röntgenographisch untersucht (Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: siehe Tabelle A1-1 im Anhang).

¹⁹F-NMR-Spektrum des Kristallisates in DMF-d₇, gemessen bei RT

δ	Aufspaltung	Integral	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-73,0	s	1,90	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 294	AgOCOCF ₃
-83,2	s	1,30		[Ag(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-83,6	s	1,44		AgCF ₂ CF ₃ ·D oder [Ag(CF ₂ CF ₃)Cl] ⁻
-83,9	s	0,05		?
-85,0	m	0,11		CHF ₂ CF ₃
-106,7	s, br	1,00		AgCF ₂ CF ₃ ·D oder [Ag(CF ₂ CF ₃)Cl] ⁻
-111,6	d	0,90	² J(¹⁰⁹ Ag- ¹⁹ F) ≈ 46	[Ag(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-113,9	s	0,06		?
-139,0	dm	0,01		CHF ₂ CF ₃
-139,6	m	0,05		?
-176,9	s, br	1,60		„HF“ [117]

5.1.3 Darstellung von 4-Tetrafluorpyridylsilber(I), AgC₅F₄N

Zu einer Suspension von 0,25 g (2,00 mmol) AgF in 5 ml EtCN werden 0,46 g (2,10 mmol) Me₃Si(C₅F₄N) gegeben und es wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die farblose Reaktionslösung von dem schwarzen Bodenkörper (Ag, sehr wenig) abpipettiert und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Es bleibt ein farbloser, nicht kristalliner Feststoff zurück (licht- und hydrolyseempfindlich, schlecht löslich in CD₂Cl₂).

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 2 h Rühren bei RT

δ	Aufspaltung	Integral	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-92,7	s, br	0,06		F-2,6 / C ₅ HF ₄ N
-94,7	m	0,03		F-2,6 / Me ₃ SiC ₅ F ₄ N
-98,9	m	0,99		F-2,6 / Ag(C ₅ F ₄ N)·EtCN
-114,1	m	1,00	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) ≈ 228	F-3,5 / Ag(C ₅ F ₄ N)·EtCN
-130,8	m	0,04		F-3,5 / Me ₃ SiC ₅ F ₄ N
-140,7	m	0,07		F-3,5 / C ₅ HF ₄ N
-157,0	m	0,37		Me ₃ SiF

¹³C-NMR-Spektrum von Ag(C₅F₄N)·EtCN in (CD₂Cl₂/CD₃CN*)

δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
152,0	t	² J(¹³ C- ¹⁹ F) = 76	C-4
145,8	dm	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 228	C-3,5
142,5	dm	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 247	C-2,6
121,3	t		CH ₃ CH ₂ <u>C</u> N
10,7	tq		CH ₃ <u>C</u> H ₂ CN
10,1	qt		<u>C</u> H ₃ CH ₂ CN

* Der Probe wurden einige Tropfen CD₃CN zugesetzt, da der Feststoff in CD₂Cl₂ schlecht löslich ist.

Massenspektrum von AgC₅F₄N·EtCN (neg. ESI in Acetonitril)

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
924	3	[Ag ₃ (C ₅ F ₄ N) ₄] ⁻ *
665	100	[Ag ₂ (C ₅ F ₄ N) ₃] ⁻
541	2	?
407	76	[Ag(C ₅ F ₄ N) ₂] ⁻

* Keine 100 %ige Übereinstimmung der detektierten mit den berechneten Isotopengattern

5.1.4 Darstellung und Kristallisation von [PNP][Ag(C₅F₄N)₂]

Eine Lösung von Ag(C₅F₄N) in EtCN (hergestellt aus 2 mmol AgF und 2,20 mmol Me₃Si(C₅F₄N) nach der allgemeinen Synthesvorschrift auf Seite 67) wird zu einer Lösung von 0,64 g [PNP]Cl (1,00 mmol) in 6 ml EtCN unter Rühren gegeben. Es fällt augenblicklich ein weißer Feststoff aus (AgCl), welcher im Anschluss daran abfiltriert wird. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der zurückbleibende Feststoff wird mit Pentan dreimal gewaschen und erneut im Vakuum getrocknet.

Farblose Einkristalle von [PNP][Ag(C₅F₄N)₂] werden durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/(C₂H₅)₂O und Lagerung über mehrere Tage bei -20 °C erhalten (Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: siehe Tabelle A2-1 im Anhang).

Ausbeute: 0,91 g [PNP][Ag(C₅F₄N)₂] (0,96 mmol, 96 % bezogen auf AgF)

Elementaranalyse (berechnet): C 58,36 (57,64), H 3,20 (3,44), N 4,44 (3,55)

^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]$ in EtCN

δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-92,8	m	0,01	F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-99,4	m	1,00	F-2,6 / $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]$
-114,8	m	0,97	F-3,5 / $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]$
-140,8	m	0,01	F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$

5.1.5 Versuch zur Darstellung und zur Kristallisation von $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$

Eine Lösung von $\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)$ in EtCN - hergestellt aus 2 mmol AgF und 2,2 mmol $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)$ nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift auf Seite 67 - wird zu einer Lösung von 1,43 mmol (0,82 g) $[\text{PNP}]\text{Cl}$ in 5 ml EtCN unter Rühren gegeben. Dabei wird im Unterschied zu der Umsetzung mit $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ keine augenblickliche Fällung von AgCl beobachtet. Da nach einigen Minuten Rühren nur eine ganz schwache Trübung auftritt, wird der Ansatz über Nacht weiter gerührt. Danach wird die überstehende, schwach bräunliche Lösung vom schwarzen Bodenkörper abpipettiert, im Vakuum eingengt und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 16 h Rühren bei RT

Δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-106,4	m	1,89	F-2,6 $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^- / [\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}]^-$
-139,3	m	0,15	F-2,6 / $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$
-155,0	t	0,09	F-4 / $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$
-161,1	t	1,00	F-4 $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^- / [\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}]^-$
-162,5	m	1,96	F-3,5 $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^- / [\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}]^-$
-163,0	m	0,16	F-3,5 / $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$

Die Reaktionslösung wird anschließend im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der dadurch zurückbleibende, etwas bräunliche Feststoff wird mit kaltem Pentan solange gewaschen, bis er farblos wird.

^{19}F -NMR-Spektrum des Feststoffes in DMF- d_7 , gemessen bei RT

δ	Aufspaltung	Zuordnung
-105,5 (-105,5)*	m, scharf	F-2,6 $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^- / [\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}]^-$
-160,6 (-160,0)*	t t, scharf	F-4 $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^- / [\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}]^-$
-162,0 (-161,4)*	m, scharf	F-3,5 $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^- / [\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}]^-$

* Literaturdaten für $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ in DMF- d_7 , gemessen bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ [21]

Farbloses, einkristallines Material wurde durch langsames Aufkondensieren von Et₂O aus der bei Raumtemperatur stehenden Hälfte eines H-Rohrs auf die andere Hälfte, in der eine gesättigte EtCN-Lösung bei -10 °C vorliegt, erhalten. Es wurden Einkristalle von [PNP]₂[Ag₂Cl₄] erhalten und röntgenographisch untersucht (Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: siehe Tabelle A1-1 im Anhang).

5.1.6 Umsetzung von Me₃Si(C₂F₃) mit AgF

Zu einer Suspension von 0,74 g (5,83 mmol) AgF in 15 ml EtCN werden 0,46 g (6,00 mmol) Me₃Si(C₂F₃) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die überstehende, leicht bräunliche Reaktionslösung wird vom schwarzen Bodenkörper abpipettiert und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 2 h Rühren bei RT

δ	Aufspaltung	Integral	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Lit.
-77,0	dd	0,96	² J(F ^a -F ^b) = 62	F ^a / AgCF=CF ₂	
-100,5	m	0,02		F ^a / CHF=CF ₂	[117]
-114,9	dd	1,00	³ J(F ^b -F ^c) = 101	F ^b / AgCF=CF ₂	
-125,9	m	0,02		F ^b / CHF=CF ₂	[117]
-138,3	d	0,12		Me ₂ SiF ₂ (?)	
-157,2	m	0,62		Me ₃ SiF	
-173,0	dd	1,03	³ J(F ^c -F ^a) = 39	F ^c / AgCF=CF ₂	
-204,7	m	0,02		F ^c / CHF=CF ₂	[117]

Die Reaktionslösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der dadurch zurückbleibende weiß-gelbliche Feststoff wird über zwei Tage im Vakuum weitgehend getrocknet und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

NMR-Daten des getrockneten Reaktionsproduktes in CDCl₃

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
¹⁹ F	-61,9 (-73,3)*	dd	² J(F ^a -F ^b) = 35 (54)*	F ^a / AgCF=CF ₂
	-106,1 (-114,1)*	dd	³ J(F ^b -F ^c) = 105 (102)*	F ^b / AgCF=CF ₂
	-175,8 (-175,7)*	dd	³ J(F ^c -F ^a) = 38 (39)*	F ^c / AgCF=CF ₂
¹³ C **	170,0	ddd	¹ J _{CF} : 270 / 334 ² J _{CF} : 31	AgCF= <u>C</u> F ₂
	131,6	ddd	¹ J _{CF} : 290 ² J _{CF} : 95 / 15	Ag <u>C</u> F=CF ₂
¹ H	2,38	q		CH ₃ <u>C</u> H ₂ CN
	1,29	t		<u>C</u> H ₃ CH ₂ CN

* In THF-d₈. ** In (CDCl₃/THF-d₈)

EI-Massenspektrum des Feststoffes (20 eV)

m / z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
756	10	$[\text{Ag}_4(\text{C}_2\text{F}_3)_4]^+$
675	6	$[\text{Ag}_4(\text{C}_2\text{F}_3)_3]^+$
567	1	$[\text{Ag}_3(\text{C}_2\text{F}_3)_3]^+$
485	8	$[\text{Ag}_3(\text{C}_2\text{F}_3)_2]^+$
405	2	$[\text{Ag}_3(\text{C}_2\text{F}_3)]^+$
181	100	$[\text{C}_4\text{F}_7]^+ ?$
162	72	$[\text{C}_4\text{F}_6]^+ ?$
131	48	$[\text{C}_3\text{F}_5]^+ ?$
93	24	?
69	8	$[\text{CF}_3]^+ ?$

5.2 Umsetzungen von Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen mit Zinn

5.2.1 Umsetzung von $\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)\cdot\text{EtCN}$ mit Sn

Zu einer Lösung von $\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)$ in EtCN - hergestellt aus 0,76 g (6,00 mmol) AgF und 1,20 g (6,20 mmol) $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)$ nach der allgemeinen Synthesevorschrift auf Seite 67 - werden 0,23 g (2,00 mmol) α -Zinn bei 0 °C unter Rühren gegeben. Die Reaktionsmischung wird dann über einen Zeitraum von ca. 3 h allmählich auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 16 h gerührt. Die überstehende gelbliche Lösung wird von dem grauen, metallisch aussehenden Bodenkörper abpipettiert und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Der metallische Rückstand besteht neben sehr wenig Zinn (ca. 4 %) zum größten Teil aus Silber, welches durch einen Lösungsversuch in konzentrierter Salpetersäure und nachfolgende Fällung mit HCl-Lösung als AgCl nachgewiesen wird.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach ca. 16 h Rühren bei RT

δ	Aufspaltung	Integral	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-82,9	s	1,41	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 42$	$[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3)_2]^-$
-85,8	q	0,03		CHF_2CF_3
-16,3	s	1,00	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 143$ $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 305$	$[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3)_2]^-$
-139,2	dq	0,05		CHF_2CF_3

Nach Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile im Vakuum bleibt ein rotbraunes Öl zurück.

^{19}F -NMR-Daten des Reaktionsproduktes in CD_2Cl_2

δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-83,8	s	$^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 40$ $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 284$	$[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3)_2]^-$
-116,0	s	$^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 162$ $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 304$	$[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3)_2]^-$

^{119}Sn -NMR-Spektrum von „ $\text{AgSn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ “ (CD_2Cl_2 , RT): Multiplett (mindestens 24 Linien) bei -57,5 ppm

Massenspektrum von „ $\text{AgSn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ “ (neg. ESI in CH_3CN)

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
1365	30	$[\text{Ag}_2\text{Sn}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_4(\text{C}_2\text{F}_4)_2]^-$ (?)
1279	20	?
1097	96	$[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3)_2\text{F}_2]^-$ (*)
1059	74	$[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3)_2]^-$ (**)
996	28	?
898	22	?
784	16	?
696	100	$[\text{CF}_3\text{CO}_2\text{AgSn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ (***)
606	20	?
506	10	?
413	4	?
227	4	?
101	2	$[\text{HC}_2\text{F}_4]^-$

* Auf jeden Fall eine C_2F_5 -substituierte AgSn_2 -Spezies

** Berechneter und detektierter Isotoppengatter stimmen miteinander nicht vollständig überein.

*** 100 %ige Übereinstimmung der detektierten Isotoppengatter mit den berechneten

EI-Massenspektrum von „AgSn(C₂F₅)₃“ (20 eV)

m / z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
54	46	[C ₂ H ₄ CN] ⁺
100	64	[C ₂ F ₄] ⁺
295	32	?
239	18	?
377	14	?
632	100	[Sn ₂ (C ₂ F ₅) ₃ F ₂] ⁺
732	6	[Sn ₂ (C ₂ F ₅) ₄ F] ⁺
832	3	[Sn ₂ (C ₂ F ₅) ₅] ⁺

5.2.2 Umsetzung von Ag(n-C₃F₇)·EtCN mit Sn

Zu einer Lösung von Ag(n-C₃F₇) in EtCN - hergestellt aus 0,76 g (6 mmol) AgF und 1,5 g (6,20 mmol) Me₃Si(n-C₃F₇) nach der allgemeinen Synthesvorschrift auf Seite 67 - werden 0,23 g (2,00 mmol) α-Zinn bei RT unter Rühren gegeben. Die Reaktionsmischung wird weitere 16 h gerührt. Anschließend wird die überstehende gelbliche Lösung von dem grauen, metallisch aussehenden Bodenkörper abpipettiert und im Vakuum vom Lösungsmittel und den anderen flüchtigen Bestandteilen befreit. Es bleibt ein rotbraunes Öl zurück.

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach ca. 16 h Rühren bei RT

δ	Aufspaltung	Integral	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-79,8	t	1,38		CF ₃ / „AgSn(C ₃ F ₇) ₃ “
-79,9	t	0,36		CF ₃ / ?
-113,8	m	1,00	² J(¹⁹ F- ¹¹⁹ Sn) = 130	α-CF ₂ / „AgSn(C ₃ F ₇) ₃ “
-114,9	s	0,30	² J(¹⁹ F- ¹¹⁹ Sn) = 94	α-CF ₂ / ?
-121,3	m	0,98	³ J(¹⁹ F- ¹¹⁹ Sn) = 110	β-CF ₂ / „AgSn(C ₃ F ₇) ₃ “
-122,3	s	0,34	³ J(¹⁹ F- ¹¹⁹ Sn) = 70	β-CF ₂ / ?

EI-Massenspektrum des öligen rotbraunen Rückstandes (20 eV)

m / z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
1248	2	[Sn ₂ (C ₃ F ₇) ₆] ⁺ (?)
1098	5	[Sn ₂ (C ₃ F ₇) ₅ F] ⁺
1082	100	[Sn ₂ (C ₃ F ₇) ₅] ⁺
967	8	?

Eine Probe von dem oben erhaltenen rotbraunen Öl wird in einem Schlenkrohr mit Kühlfinger bis auf 140 °C im Vakuum langsam erhitzt. Hierbei schlägt sich ein rotbraunes Öl an dem Kühlfinger nieder. Im Schlenkrohr bleibt ein schwarzer Feststoff zurück, welcher nicht weiter untersucht wurde. Das „Sublimat“ wurde ^{19}F -, ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht.

^{19}F -NMR-Daten des Thermolyseproduktes (CD_3CN)

δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-79,8	t	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 19$	$\text{Sn}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_6$
-113,2	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 474$	$\text{Sn}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_6$
-121,3	s		$\text{Sn}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_6$

^{119}Sn -NMR-Daten (CD_3CN): $\delta(^{119}\text{Sn}) = -545 \pm 1$ ppm, $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 1340 \pm 100$ Hz.

EI-Massenspektrum des Thermolyseproduktes (20 eV)

m / z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
1098	4,5	$[\text{Sn}_2(\text{C}_3\text{F}_7)_5\text{F}]^+$
1082	< 2	$[\text{Sn}_2(\text{C}_3\text{F}_7)_5]^+$
782	4	$[(\text{C}_3\text{F}_7)_3\text{Sn}_2\text{F}_2]^+$
760	9	?
626	5	$[(\text{C}_3\text{F}_7)_3\text{Sn}]^+$
477	42	$[(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{SnF}]^+$
150	36	$[\text{C}_3\text{F}_6]^+$
139	68	$[\text{SnF}]^+$
131	100	$[\text{C}_3\text{F}_5]^+$
55	77	$[\text{EtCN}]^+$

5.2.3 Umsetzung von $\text{Ag}(\text{n-C}_4\text{F}_9)\cdot\text{EtCN}$ mit Sn

Die Umsetzung und die Aufarbeitung erfolgten wie für das C_3F_7 -Derivat bereits beschrieben (Kap. 5.2.2). Auch hier wird ein rotbraunes Öl erhalten.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach ca. 16 h Rühren bei RT

δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-81,3	t		$\text{CF}_3 / [\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3)_2]^-$
-113,1	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 130$	$\alpha\text{-CF}_2 / [\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3)_2]^-$
-117,2	s	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 117$	$\beta\text{-CF}_2 / [\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3)_2]^-$
-125,8	t		$\gamma\text{-CF}_2 / [\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3)_2]^-$

Vier weitere, äußerst schwache Signale, werden dem Hydrolyseprodukt $\text{C}_4\text{F}_9\text{H}$ zugeordnet.

^{19}F -NMR-Spektrum des Öls in CD_3CN

δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-82,4	t	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 10$ $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 286$	$\text{CF}_3 / [\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_5)_9)_2]^-$
-113,7	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 133$	$\alpha\text{-CF}_2 / [\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_5)_9)_2]^-$
-118,0	s	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 116$	$\beta\text{-CF}_2 / [\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_5)_9)_2]^-$
-126,7	t	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 11$	$\gamma\text{-CF}_2 / [\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_5)_9)_2]^-$

 ^{119}Sn -NMR-Spektrum von „ $\text{AgSn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3$ “ (CD_3CN , RT):

Multiplett bei -35,3 ppm mit $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) \approx 130$ Hz

Massenspektrum von „ $\text{AgSn}(\text{n-C}_4\text{F}_9)_3$ “ (neg. ESI in Acetonitril)

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
546	100	$[\text{Ag}(\text{C}_4\text{F}_9)_2]^-^*$
776	12	$[\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3]^-^*$

* 100 %ige Übereinstimmung der detektierten mit den berechneten Isotopengattern

EI-Massenspektrum von „ $\text{AgSn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3$ “ (20 eV)

m / z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
1333	50	$[\text{Sn}_2(\text{C}_4\text{F}_9)_5]^+$
933	86	$[\text{Sn}_2(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{F}_2]^{+*}$
911	13	?
777	8	$[\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3]^{+*}$
593	40	?
577	28	$[\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{F}]^+$
295	12	?
181	100	$[\text{C}_4\text{F}_7]^+$
139	48	?
44	76	$[\text{CO}_2]^+$

* 100 %ige Übereinstimmung der detektierten mit den berechneten Isotopengattern

5.3 Umsetzungen von „AgSn(R_f)₃“ mit Quecksilber (R_f = C₂F₅, n-C₄F₉)

5.3.1 Umsetzung von „AgSn(C₂F₅)₃“ mit Hg

Zu einer in Kap. 5.2.1 erhaltenen Lösung von „AgSn(C₂F₅)₃“ in EtCN wird elementares Quecksilber im Überschuss zugegeben. Nach ca. 5 Minuten Rühren scheidet sich ein grauschwarzer Feststoff aus (Ag), welcher dann aus der Reaktionsmischung durch Amalgambildung mit dem überschüssigem Hg so gebunden wird, dass sich die rotbraune Reaktionslösung durch Abdekantieren leicht abtrennen lässt. Nach Abkondensieren der leichtflüchtigen Bestandteile und des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein rotbraunes Öl zurück.

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung

δ	Aufspaltung	Integral	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-82,1	s			CF ₃ / ?
-82,2	d			CF ₃ / ?
-82,5	„t“		³ J(¹⁹ F- ¹⁹ F) = 16	CF ₃ / Hg[Sn(C ₂ F ₅) ₃] ₂
-83,3	s		[?] J(¹⁹ F-?) = 70	CF ₃ / ?
-83,6	s		[?] J(¹⁹ F-?) = 71	CF ₃ / ?
-107,7	s	0,02	[?] J(¹⁹ F- ^{119/117} Sn) ≈ 178/172	CF ₂ / ?
-110,0	s	0,04		CF ₂ / ?
-110,5	s	1,00	² J(¹⁹ F- ^{119/117} Sn) ≈ 236/233 ³ J(¹⁹ F- ¹⁹⁹ Hg) = 121 ⁴ J(¹⁹ F- ¹¹⁹ Sn) = 39	CF ₂ / Hg[Sn(C ₂ F ₅) ₃] ₂
-110,6	s	0,06		?
-111,6	s	0,33	[?] J(¹⁹ F-?) = 61	CF ₂ / ?

¹¹⁹Sn{¹⁹F}-NMR-Spektrum des Öls in CD₃CN

δ	Aufspaltung	Integral	Kopplung [Hz]	Zuordnung
88,0	s	0,24	¹ J(¹¹⁹ Sn- ¹⁹⁹ Hg) = 17559 [?] J(¹¹⁹ Sn-?) = 6145	?
72,1	s	1,00	¹ J(¹¹⁹ Sn- ¹⁹⁹ Hg) = 29435 ² J(¹¹⁹ Sn- ¹¹⁷ Sn) = 10515 [?] J(¹¹⁹ Sn-?) = 2037 [?] J(¹¹⁹ Sn-?) = 206	Hg[Sn(C ₂ F ₅) ₃] ₂
30,6	m	0,05		?

$^{199}\text{Hg}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum des Öls in CD_3CN

δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-192,5	s	$^1\text{J}(^{199}\text{Hg}-^{119/117}\text{Sn}) = 17554 / 16778$?
-743,6	s, br	$^1\text{J}(^{199}\text{Hg}-^{119/117}\text{Sn}) \approx 29391 / 28186$	$\text{Hg}[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$

5.3.2 Umsetzung von „ $\text{AgSn}(n\text{-C}_4\text{F}_9)_3$ “ mit Hg

Die Umsetzung und die Aufarbeitung erfolgten wie für das C_2F_5 -Derivat bereits beschrieben wurde (Kap. 5.3.1). Auch hier wird ein rotbraunes Öl erhalten.

CHN-Analyse (ber. für $\text{Hg}(\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3)_2 \cdot \text{EtCN}$): N 0,85 (0,77), C 17,61 (17,94), H 0,26 (0,27)

 ^{19}F -NMR-Spektrum des Öls in THF-d_8

δ	Aufspaltung	Integral	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-82,8	t			$\text{CF}_3 / ?$
-83,0	t			$\text{CF}_3 / \text{Hg}(\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3)_2$
-107,9	s	1,00	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) \approx 235$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) \approx 122$	$\alpha\text{-CF}_2 / \text{Hg}(\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3)_2$
-112,5	s	0,20	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) \approx 441$	$\alpha\text{-CF}_2 / ?$
-116,8	s			$\beta\text{-CF}_2 / \text{Hg}(\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3)_2$
-118,9	s			$\beta\text{-CF}_2 / ?$
-127,2	t			$\gamma\text{-CF}_2 / ?$
-127,3	t			$\gamma\text{-CF}_2 / \text{Hg}(\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3)_2$

 $^{119}\text{Sn}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum des Öls in THF-d_8

δ	Aufspaltung	Integral	Kopplung [Hz]	Zuordnung
103,5	s	0,14	$^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{199}\text{Hg}) \approx 17044$ $^? \text{J}(^{119}\text{Sn}-?) \approx 6435$?
86,5	s	1,00	$^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{199}\text{Hg}) = 27709$ $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 10581$ $^? \text{J}(^{119}\text{Sn}-?) = 2033$ $^? \text{J}(^{119}\text{Sn}-?) = 476$	$\text{Hg}[\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3]_2$
37,8	s	0,07		?

$^{199}\text{Hg}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum des Öls in THF- d_8

δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-210,5	s	$^1J(^{199}\text{Hg}-^{119/117}\text{Sn}) = 17036 / 16281$?
-713,1	s, br	$^1J(^{199}\text{Hg}-^{119/117}\text{Sn}) \approx 27715 / 26487$	$\text{Hg}[\text{Sn}(\text{C}_4\text{F}_9)_3]_2$

5.4 Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit den Elementen der 12. Gruppe

5.4.1 Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Zn

Zu einer Lösung von $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ in EtCN - hergestellt aus 2 mmol AgF und 2,10 mmol $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 67 - wird Zn-Pulver im großen Überschuss gegeben. Die Reaktionsmischung wird ca. 16 h bei RT gerührt. Die farblose überstehende Lösung wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Reaktionsmischung wird weitere 16 h bei 75 °C gerührt und die Reaktionslösung erneut ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Abpipettieren vom schwarzen Bodenkörper getrennt und im Vakuum bis zur „Trockene“ eingengt. Der dadurch zurückbleibende, farblose und wachsartige Rückstand wird dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Durch Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln (EtCN, CH_2Cl_2 , Et_2O) konnten keine für eine Kristallstrukturbestimmung geeigneten Einkristalle gewonnen werden.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach ca. 16 h Rühren bei RT

δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-92,9	s, br	0,14	F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-98,6	s, br	1,04	F-2,6 / „ $\text{Zn}[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]_2$ “
-116,0	s, sehr br	1,00	F-3,5 / „ $\text{Zn}[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]_2$ “
-140,8	m	0,12	F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach weiteren 16 h Rühren bei 75 °C

δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-92,9	s, br	0,10	F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-98,2	m	1,00	F-2,6 / $\text{Zn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot 2\text{EtCN}$
-123,4	m	1,00	F-3,5 / $\text{Zn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot 2\text{EtCN}$
-140,9	m	0,13	F-3,5 / $\text{HC}_5\text{F}_4\text{N}$

5.4.2 Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Cd

Zu einer Lösung von $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ in EtCN - hergestellt aus 2 mmol AgF und 2,10 mmol $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 67 - wird Cd-Pulver im großen Überschuss gegeben und die Reaktionsmischung wird ca. 16 h bei RT gerührt. Die überstehende Lösung wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach ca. 16 h Rühren bei RT

δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-92,9	s, br	0,25	F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-98,1	s, br	1,06	F-2,6 / „ $\text{Cd}[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]_2$ “
-117,8	s, br (sehr)	1,00	F-3,5 / „ $\text{Cd}[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]_2$ “
-140,9	m	0,22	F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$

Nach weiteren 16 h Rühren bei 75 °C wird die überstehende Lösung erneut ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach weiteren 16 h Rühren bei 75 °C

δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-92,9	s	0,52	F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-97,6	t	1,01	F-2,6 / $\text{Cd}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot 2\text{EtCN}$
-119,2	t	1,00	F-3,5 / $\text{Cd}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot 2\text{EtCN}$
-140,9	m	0,49	F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$

5.4.3 Darstellung von $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$

Zu einer Lösung von $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ in EtCN - hergestellt aus 2 mmol AgF und 2,20 mmol $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 67 - wird Hg im großen Überschuss gegeben. Die Reaktionsmischung wird einige Minuten bei RT gerührt. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Das Produkt wird anschließend durch Vakuumsublimation (ca. 150 °C / 0,01 Torr) gereinigt.

Einkristalle von $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ werden durch Umkristallisation aus Dichlormethan oder n-Pentan in Form farbloser Nadeln erhalten (Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: siehe Tabelle A2-1 im Anhang).

Ausbeute: 0,45g $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (0,90 mmol, 45 % bezogen auf AgF)

Schmelzpunkt: 195-196 °C (Literatur: 201-202 °C [54], 193 °C [55])

Elementaranalyse (berechnet): C 32,58 (31,68), N 7,28 (7,39) %

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach ca. 45 Minuten Rühren bei RT

δ	Aufspaltung	Integral	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-92,9	s, br	0,12		F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-94,2	m	1,06	$^4\text{J}(^{199}\text{Hg}-^{19}\text{F}) = 108$	F-2,6 / $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$
-123,5	m	1,00	$^3\text{J}(^{199}\text{Hg}-^{19}\text{F}) = 370$	F-3,5 / $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$
-138,8	m	0,02		?
-140,9	m	0,11		F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-145,4	m	0,02		?

NMR-Daten von $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ in CD_3CN

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
^{19}F	-93,8 (-90,6)*	m	$^4\text{J}(^{199}\text{Hg}-^{19}\text{F}) = 109$ (92)*	F-2,6
	-123,2 (-124,0)*	m	$^3\text{J}(^{199}\text{Hg}-^{19}\text{F}) = 371$ (347)*	F-3,5
^{13}C	153,0	t	$^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 46$	C-4
			$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{199}\text{Hg}) = 1734$	
	144,0	dm	$^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{199}\text{Hg}) = 60$	C-2,6
	143,8	dm	$^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{199}\text{Hg}) = 130$	C-3,5
^{199}Hg	-1029	qiqi	$^4\text{J}(^{199}\text{Hg}-^{19}\text{F}) = 109$ $^3\text{J}(^{199}\text{Hg}-^{19}\text{F}) = 370$	$\underline{\text{Hg}}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$

* in CDCl_3 .

EI-Massenspektrum von $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (20 eV, 120 °C)

m / z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
501	100	$[\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]^+$
351	25	$[\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})]^+$
150	50	$[\text{C}_5\text{F}_4\text{N}]^+$

5.5 Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Elementen der 13. Gruppe

5.5.1 Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Gallium

Zu einer Lösung von $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ in EtCN - hergestellt aus 4 mmol AgF und 4,20 mmol $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 67 - wird bei 40 °C geschmolzenes Gallium im großen Überschuss unter Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wird ca. 6 h bei RT gerührt. Ein Teil der Reaktionslösung wird abpipettiert und im Vakuum stark eingengt. Daraus wurden farblose Einkristalle von $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot \text{EtCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach mehreren Wochen Lagerung bei -28 °C erhalten (Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: siehe Tabelle A3-1 im Anhang).

Der Rest der Reaktionslösung wird abpipettiert und im Vakuum bis zu Trockene eingengt. Es bleibt ein weiß-brauner Feststoff zurück, welcher massenspektrometrisch untersucht wird.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 6 h Rühren bei RT

δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-92,9	s, br	0,40	F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-93,6	m	0,03	F-2,6 / $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Derivat III (?)
-95,4	m	0,20	F-2,6 / $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Derivat II
-96,9	m	0,96	F-2,6 / $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Derivat I
-127,0	„t“	1,00	F-3,5 / $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Derivat I ^{a)}
-127,8	m	0,20	F-3,5 / $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Derivat II ^{a)}
-128,3	m	0,03	F-3,5 / $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Derivat III (?)
-140,9	m	0,38	F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$

^{a)} $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot \text{EtCN}$ oder $\text{Ag}[\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4]$

EI-Massenspektrum des weiß-braunen Feststoffes (20 eV)

m / z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
519	56	$[\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3]^+$
428	7	?
369	28	$[\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]^+$
243	13	?
151	100	$[\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}]^+$
54	14	$[\text{EtCN}]^+$
69	4	Ga^+

5.5.2 Darstellung von $\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot 2\text{EtCN}$

Zu einer Lösung von $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ in EtCN - hergestellt aus 4 mmol AgF und 4,20 mmol $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 67 - wird elementares Indium im großen Überschuss gegeben und die Reaktionsmischung wird ca. 3 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in einer Soxhlet-Apparatur mit Dichlormethan extrahiert.

Farblose Einkristalle wurden aus konzentrierter EtCN-Lösung nach mehreren Tagen bei -28°C erhalten (Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: siehe Tabelle A3-1 im Anhang).

Ausbeute: 0,94 g $\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot 2\text{EtCN}$ (35 % bezogen auf AgF)

Schmelzpunkt: $126\text{-}130^\circ\text{C}$ (Verlust von EtCN, beginnende Braunfärbung bei 140°C)

CHN-Elementaranalyse (berechnet): C 36,64 (37,36), N 9,46 (10,37), H 1,28 (1,49) %

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 3 h Rühren bei RT

δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-92,9	s, br	0,06	F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-95,3	m	0,99	F-2,6 / $\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot 2\text{EtCN}$
-123,6	m	1,00	F-3,5 / $\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot 2\text{EtCN}$
-140,9	m	0,07	F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$

^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot 2\text{EtCN}$ in Aceton- d_6 (bzw. in CH_2Cl_2)

δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-95,3 (-94,6)	m		F-2,6
-122,3 (-123,9)	m	$^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{C}-\text{F}^{19}) \approx 238$	F-3,5

^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot 2\text{EtCN}$ in Aceton- d_6

δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
145,6	dm	$^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{C}-\text{F}^{19}) \approx 247$	C-2,6
145,2	s		?
144,2	s		?
143,7	dm	$^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{C}-\text{F}^{19}) \approx 247$	C-3,5
121,6	br		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{N}}$ und C-4
10,8	tq	$^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{C}-\text{H}^1) = 136$	$\text{CH}_3\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CN}$
10,7	qt	$^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{C}-\text{H}^1) = 130$	$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CN}$

¹H-NMR-Spektrum von In(C₅F₄N)₃·2EtCN in Aceton-d₆

δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
2,45	q	³ J(¹ H- ¹ H) = 7,7	CH ₃ CH ₂ CN
2,07	m		(CD ₃) ₂ CO
1,24	t	³ J(¹ H- ¹ H) = 7,7	CH ₃ CH ₂ CN

EI-Massenspektrum von In(C₅F₄N)₃·2EtCN (20 eV)

m / z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
565	26	[In(C ₅ F ₄ N) ₃] ⁺
415	100	[In(C ₅ F ₄ N) ₂] ⁺
151	17	[C ₅ HF ₄ N] ⁺
207	10	?
115	< 1	In ⁺
284	4	[In(C ₅ F ₄ N)F] ⁺
355	5	?
55	*	[EtCN] ⁺

* Nur am Anfang der Ionisierung als einziger Peak detektierbar (100 %)

5.6 Umsetzungen von AgC₅F₄N mit GeCl₂·Diox, Sn und Pb

5.6.1 Umsetzung von AgC₅F₄N mit GeCl₂·Diox

Zu einer Lösung von Ag(C₅F₄N) in EtCN - hergestellt aus 2 mmol AgF und 2,2 mmol Me₃Si(C₅F₄N) nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 67 - wird eine Suspension von 116 mg (0,5 mmol) GeCl₂·Diox in 5 ml EtCN unter Rühren gegeben. Es fällt augenblicklich ein weißer Niederschlag aus (AgCl), welcher nach zweistündigem Rühren abfiltriert wird. Das farblose Filtrat wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht:

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung

δ	Aufspaltung	Integral	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-92,8	s, br	0,13		F-2,6 / C ₅ HF ₄ N
-95,3	m	1,02		F-2,6 / Ge(C ₅ F ₄ N)-Derivat I*
-99,1	m	0,57		F-2,6 / AgC ₅ F ₄ N
-114,3	m	0,56		F-3,5 / AgC ₅ F ₄ N
-128,4	m	1,00	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) ≈ 248	F-3,5 / Ge(C ₅ F ₄ N)-Derivat I*
-140,8	m	0,13		F-3,5 / C ₅ HF ₄ N

* Vermutlich Ge(C₅F₄N)₂·Diox oder Ge(C₅F₄N)Cl·Diox

Zu dem Filtrat oben wird soviel von einer Lösung von GeCl_2 -Diox in Propionitril unter Rühren zugetropft, bis kein AgCl mehr ausfällt. Es wird filtriert und die Lösung erneut ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht:

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung

δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-91,5	m	0,27	F-2,6 / ?
-92,9	m	0,65	F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-94,8	m	0,28	F-2,6 / ??
-95,3	m	0,84	F-2,6 / $\text{Ge}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Derivat I*
-125,2	„t“	0,22	F-3,5 / ??
-126,1	“t”	0,39	F-3,5 / ?
-128,3	m	1,00	F-3,5 / $\text{Ge}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Derivat I*
-140,7	m	0,55	F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$

5.6.2 Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$

Zu einer Lösung von $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ in EtCN - hergestellt aus 4 mmol AgF und 4,20 mmol $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 67 - wird Zinn im großen Überschuss (ca. 4 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird ca. 16 h bei RT gerührt. Anschließend wird die gelbliche Reaktionslösung vom schwarzen Bodenkörper abpipettiert und im Vakuum bis zur „Trockene“ eingengt. Es bleibt ein gelblicher und etwas klebriger „Feststoff“ zurück, welcher massenspektrometrisch (EI) untersucht wird.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach ca. 16 h Rühren bei RT

δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-91,2	s, br	< 0,10	F-2,6 / $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4^{**}$
-92,9	s, br	0,07	F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-94,5	m	0,02	F-2,6 / $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{F}_4\text{N}$
-95,2/-95,6	m / m	1,00*	F-2,6 / „ $\text{AgSn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ “ oder „ $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3)_2]$ “ (?)
-123,4/-123,8	m / br	1,00*	F-3,5 / „ $\text{AgSn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ “ oder „ $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3)_2]$ “ (?)
-130,9	m	0,02	F-3,5 / $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{F}_4\text{N}$
-140,9	m	0,06	F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$

* Da sich jeweils die Signale überlagern, werden sie gemeinsam integriert.

** Die Zuordnung konnte hier erst nach Isolieren von reinem $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ getroffen werden.

EI-Massenspektrum des klebrigen Rückstandes (20 eV)

m / z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
1137	24	$[\text{Sn}_2(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_6]^+$
720	74	$[\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4]^+$
570	100	$[\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3]^+$
300	6	$[(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]^+$
151	10	$[\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}]^+$

Der gelbliche klebrige Rückstand wird in einer Sublimationsapparatur im Vakuum (ca. 0,1 mbar) bis ca. 230 °C langsam erhitzt. Hierbei tritt Schwarzfärbung auf und am Sublimationsfinger schlägt sich reines $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ als farbloser Feststoff nieder.

Farblose Einkristalle werden durch Umkristallisieren aus heißer EtCN/Hexan-Lösung im Becherglas in Form sehr dünner Nadeln erhalten (Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A4-1 im Anhang).

Ausbeute: 0,15 g $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ (10 % bezogen auf AgF)

Elementaranalyse (berechnet): N 7,82 (7,79), C 33,59 (33,41) %.

Schmelzpunkt: 275 °C

 ^{19}F -NMR-Spektrum des farblosen Feststoffes in EtCN

δ	Aufspaltung	Zuordnung
-91,4	m	F-2,6 / $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$
-123,7	m	F-3,5 / $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$

EI-Massenspektrum von $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ (20 eV, 130 °C)

m / z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
720	100	$[\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4]^+$
570	42	$[\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3]^+$
151	16	$[\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}]^+$

 ^{19}F -NMR-Spektrum des Rückstandes der Thermolyse/Sublimation (in EtCN)

δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-91,5	m	1,07	F-2,6 / $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$
-92,0	m	0,24	F-2,6 / $\text{Sn}_2(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_6$ (?)
-92,9	s, br	0,26	F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-123,9	m	1,00	F-3,5 / $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$
-126,7	m	0,24	F-3,5 / $\text{Sn}_2(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_6$ (?)
-140,9	m	0,30	F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$

^{13}C - sowie ^{119}Sn -NMR-Untersuchungen blieben auf Grund der sehr geringen Löslichkeit von $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ in gebräuchlichen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur ohne Erfolg.

5.6.3 Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Blei

Zu einer Lösung von $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ in EtCN - hergestellt aus 2 mmol AgF und 2,20 mmol $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 67 - wird Bleistaub im Überschuss (ca. 2 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird ca. 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird die gelbliche Reaktionslösung vom schwarzen Bodenkörper abpipettiert und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der gelbliche Rückstand wird anschließend in einer Sublimationsapparatur im Vakuum (ca. 0,1 mbar) bis ca. 240 °C langsam erhitzt. Hierbei tritt Schwarzfärbung auf und am Sublimationsfinger schlägt sich ein farbloser Feststoff nieder. Das Sublimat und der Rückstand der Pyrolyse werden ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung

δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-92,9	“s”, br	0,04	F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-94,9	m	0,07	F-2,6 / $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{F}_4\text{N}$
-98,8	s, br	1,01	F-2,6 / „ $\text{Pb}[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]_2 \cdot 2\text{EtCN}$ “
-115,4	s, br	1,00	F-3,5 / „ $\text{Pb}[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]_2 \cdot 2\text{EtCN}$ “
-130,9	m	0,08	F-3,5 / $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{F}_4\text{N}$
-140,9	m	0,05	F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$

^{19}F -NMR-Spektrum des farblosen Feststoffes in EtCN

δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-90,1	m	0,92	F-2,6 / $(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$
-92,9	“s”, br	1,09	F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-138,8	m	0,88	F-3,5 / $(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$
-140,9	m	1,00	F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$

^{19}F -NMR-Spektrum des Rückstandes der Thermolyse/Sublimation (in DMSO- d_6):

δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-89,5	m	0,03	F-2,6 / $(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$
-92,4	m	0,10	F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-98,0	m	0,88	F-2,6 / $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]^-$
-112,9	m	1,00	F-3,5 / $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]^-$
-137,7	m	0,04	F-3,5 / $(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$
-139,7	m	0,13	F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$

5.7 Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Elementen der 15. Gruppe

5.7.1 Darstellung von $\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$

Zu einer Lösung von $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ in EtCN - hergestellt aus 2 mmol AgF und 2,20 mmol $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 67 - werden Arsen-Stücke im großen Überschuss (ca. 5 mmol) gegeben. Da nach 4 Tagen Rühren bei RT keine Reaktion beobachtet werden kann, wird die Reaktionsmischung weitere 2 Tage bei ca. 80 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der Rückstand in einer Soxhlet-Apparatur mit Dichlormethan extrahiert. Man erhält nach Trocknen des Extraktes im Vakuum einen farblosen, kristallinen und in Dichlormethan und Chloroform schwerlöslichen Feststoff. Farblose Einkristalle werden durch Umkristallisation aus heißer Dichlormethan/Hexan-Lösung und Lagerung über Nacht bei -28 °C erhalten (Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A4-1 im Anhang).

Ausbeute: 0,47 g $\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ (45 % bezogen auf AgF).

Schmelzpunkt: 165-166 °C (reversibel, ohne sichtbare Zersetzung unterhalb von 176 °C)

CHN-Elementaranalyse (berechnet): C 34,82 (34,31), N 7,92 (8,00) %

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach ca. 48 h Rühren bei 80 °C

δ	Aufspaltung	Integral	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-91,3 (-89,3)*	m	1,05	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) \approx 247^*$	F-2,6 / $\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$
-92,9	s, br	0,23		F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-95,0	m	0,04		F-2,6 / $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{F}_4\text{N}$
-129,7 (-129,8)*	m	1,00	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) \approx 250^*$	F-3,5 / $\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$
-130,9	m	0,03		F-3,5 / $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{F}_4\text{N}$
-140,9	m	0,18		F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$

* ^{19}F -NMR-Daten des Feststoffes, gelöst in CH_2Cl_2

^{13}C -NMR-Daten von $\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ in CD_3CN

δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
126,9	tm	$^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) \approx 27$	C-4
144,0 / 144,4	dm / dm	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) \approx 255/255$	(C-3,5 / C-2,6) *

* Eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich, da sich die Multipletts der beiden Dubletts vollständig überlagern.

EI-Massenspektrum von $\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ (70 eV)

m / z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
525	100	$[\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3]^+$
431	7	?
375	44	$[\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]^+$
362	36	?
325	24	?
262	36	$[\text{C}_{10}\text{F}_6\text{N}_2]^+$
243	52	$[\text{C}_{10}\text{F}_5\text{N}_2]^+$
225	17	$[\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})]^+$
193	10	?
151	2	$[\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}]^+$
113	40	$[\text{AsF}_2]^+$ (?)

5.7.2 Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Antimon

Zu einer Lösung von $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ in EtCN - hergestellt aus 2 mmol AgF und 2,20 mmol $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 67 - wird Antimon-Pulver im großen Überschuss (ca. 5 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird ca. 48 h bei ca. 90 °C gerührt. Im Anschluss daran wird die Reaktionslösung abpipettiert (dabei scheidet sich ein farblosler Feststoff ab) und im Vakuum bis zu Trockene eingengt. Es bleiben 0,23 g eines farblosen Rückstandes zurück, welcher sich in EtCN und anderen polaren Lösungsmitteln nur noch sehr gering löst.

 ^{19}F -NMR-Spektrum des Feststoffes in CD_3CN

δ	Aufspaltung	Integral	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-92,2 (-92,5) *	m			F-2,6 / $\text{Sb}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$
-92,6	s, br			F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-124,2 (-124,6) *	m	1,00 (1,00) *	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 250$	F-3,5 / $\text{Sb}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$
-140,5	m	0,28 (0,15) *		F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$

* in EtCN

EI-Massenspektrum des Reaktionsproduktes in CH₃CN (70 eV)

m / z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
571	48	[Sb(C ₅ F ₄ N) ₃] ⁺
421	16	[Sb(C ₅ F ₄ N) ₂] ⁺
243	81	[C ₁₀ F ₅ N ₂] ⁺
159	45	[SbF ₂] ⁺ ?
151	100	[C ₅ HF ₄ N] ⁺
69	29	CF ₃ ⁺ ?

5.7.3 Umsetzung von AgC₅F₄N mit Bismut

Zu einer Lösung von Ag(C₅F₄N) in EtCN - hergestellt aus 2 mmol AgF und 2,20 mmol Me₃Si(C₅F₄N) nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 67 - wird Bismut-Pulver im großen Überschuss (ca. 5 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird ca. 16 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird an der Luft oder beim Versetzen mit O-Lösungsmitteln (DMF, DMSO) sofort trüb. Die Reaktionslösung wird abpipettiert und im Vakuum bis zu Trockene eingengt. Es bleibt ein farbloser Rückstand zurück, welcher sich in EtCN und anderen polaren Lösungsmitteln nur noch sehr gering löst.

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach ca. 16 h Rühren bei RT

δ	Aufspaltung	Integral	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-93,1*	m	1,22*		F-2,6 / Bi(C ₅ F ₄ N) ₃
-93,8*	m			F-2,6 / C ₅ HF ₄ N
-94,9	m	0,14		F-2,6 / Me ₃ SiC ₅ F ₄ N
-120,7	m	1,00	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 247	F-3,5 / Bi(C ₅ F ₄ N) ₃
-130,9	m	0,13		F-3,5 / Me ₃ SiC ₅ F ₄ N
-140,9	m	0,20		F-3,5 / C ₅ HF ₄ N

* Da sich die zwei Resonanzen überlagern, werden die entsprechenden Signale gemeinsam integriert.

EI-Massenspektrum von Bi(C₅F₄N)₃ (20 eV)

m / z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
659	100	[Bi(C ₅ F ₄ N) ₃] ⁺
509	58	[Bi(C ₅ F ₄ N) ₂] ⁺
359	9	[Bi(C ₅ F ₄ N)] ⁺
300	3	[(C ₅ F ₄ N) ₂] ⁺
282	2	[C ₁₀ F ₇ N ₂] ⁺ ?
209	4	Bi ⁺
151	14	[C ₅ HF ₄ N] ⁺

5.8 Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Elementen der 16. Gruppe

5.8.1 Umsetzung von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Schwefel

Zu einer Lösung von $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ in EtCN - hergestellt aus 2 mmol AgF und 2,20 mmol $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 67 - wird elementarer Schwefel im Überschuss (ca. 2 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Da nach dieser Zeit keine Reaktion ^{19}F -NMR-spektroskopisch festgestellt werden konnte, wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei 50 °C gerührt.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach ca. 16 h Rühren bei 50 °C

δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-90,5	m	1,04	F-2,6 / $\text{S}_x(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$
-92,9	„m“, br	1,06	F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-93,6	m	0,08	F-2,6 / $\text{S}_y(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$
-94,9	m	0,06	F-2,6 / $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{F}_4\text{N}$
-130,9	m	0,06	F-3,5 / $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{F}_4\text{N}$
-135,0	m	1,00	F-3,5 / $\text{S}_x(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$
-135,8	m	0,05	F-3,5 / $\text{S}_y(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$
-140,9	m	1,04	F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$

Die bräunliche Reaktionslösung wird abgetrennt und im Vakuum bis zur „Trockene“ eingengt. Anschließend wird der zurückbleibende Rückstand einer Vakuumsublimation bei ca. 55 °C unterzogen. Das Sublimat, ein farbloses Wachs, wird in CDCl_3 ^{19}F - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht

NMR-Spektren des Produktes in CDCl_3

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung*
^{19}F	-88,3	m		F-2,6
	-135,4	m		F-3,5
^{13}C	143,4	dm	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 249$	C-2,6
	141,2	dm	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 262$	C-3,5
	123,8	t	$^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 17$	C-4

* $\text{S}_x(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$, x = ?

Weitere Untersuchungen konnten auf Grund der zahlreichen misslungenen Kristallisationsversuche nicht mehr unternommen werden.

5.8.2 Darstellung von $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$

Ansatz 1:

Zu einer Lösung von $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ in EtCN - hergestellt aus 1 mmol AgF in 5 mL EtCN und 1,4 mmol $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ - wird rotes Selen im großen Überschuss (2 mmol, 0,2 g) gegeben und die Reaktionsmischung wird zwei Tage bei RT gerührt. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Es bleibt ein farbloser, kristalliner Feststoff zurück. Das Rohprodukt wird anschließend durch Vakuumsublimation (ca. 60 °C / 6 mbar) gereinigt. Farblose, nadelförmige Einkristalle wurden durch Kristallisation des Sublimates aus CH_2Cl_2 und Lagerung bei -20 °C über einige Tage erhalten. Auch die Sublimation liefert röntgengeeignete Kristalle (Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A5-1 im Anhang).

Ausbeute: 0,20 g $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (53 % bezogen auf AgF)

Schmelzpunkt: 87 °C (ohne sichtbare Zersetzung)

Elementaranalyse (berechnet): C 32,58 (31,68), N 7,28 (7,39) %

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 2 Tagen Rühren bei RT

δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-91,1	m	1,06	F-2,6 / $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$
-92,9	„m“, br	0,15	F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-95,0	m	0,30	F-2,6 / $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{F}_4\text{N}$
-130,0	m	1,00	F-3,5 / $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$
-130,9	m	0,33	F-3,5 / $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{F}_4\text{N}$
-140,9	m	0,13	F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-157,3	m	0,24	Me_3SiF

NMR-spektroskopische Daten von $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ in CDCl_3

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
^{19}F	-88,5 (-91,1)*	m	$^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) \approx 250$	F-2,6
	-130,7 (-129,0)*	m	$^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) \approx 255$	F-3,5
^{13}C	143,3	dm	$^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) \approx 250$	C-2,6 oder C-3,5***
	141,4	dm	$^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) \approx 260$	C-3,5 oder C-2,6***
	119,5	„s“		C-4
^{77}Se	192**	qi	$^3\text{J}(\text{Se}^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) \approx 12$	$\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$

* In DMSO- d_6 . ** In Aceton- d_6 . *** Eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich, da sich die Signale vollständig überlagern.

EI-Massenspektrum von $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (20 eV)

m / z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
380	100	$[\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]^+$
230	16	$[\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})]^+$
151	1	$[\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}]^+$

Ansatz 2:

Zu einer Lösung von $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ in EtCN - hergestellt aus 1 mmol AgF in 5 mL EtCN und 1,50 mmol $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ - wird rotes Selen im großen Überschuss (2 mmol, 0,2 g) gegeben und die Reaktionsmischung wird ca. 5 h bei 50 °C gerührt. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Es bleibt neben einem bräunlichen Öl ein farbloser, kristalliner Feststoff zurück. Das Rohprodukt wird anschließend durch Vakuumsublimation (ca. 60 °C/6 mbar) gereinigt. In einem weiteren Ansatz konnte die ölartige Verunreinigung auch durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus CH_2Cl_2 entfernt werden.

 ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach ca. 5 h Rühren bei 50 °C

δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-91,1	m	1,08	F-2,6 / $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$
-91,3	m	0,18	F-2,6 / $\text{Se}_2(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (?)
-92,9	s, br	0,26	F-2,6 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$
-95,0	m	0,44	F-2,6 / $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{F}_4\text{N}$
-129,3	m	0,20	F-3,5 / $\text{Se}_2(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (?)
-130,0	m	1,00	F-3,5 / $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$
-130,9	m	0,44	F-3,5 / $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{F}_4\text{N}$
-140,9	m	0,24	F-3,5 / $\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}$

5.8.3 Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$

Zu einer Lösung von $\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ in EtCN - hergestellt aus 2 mmol AgF in 5 mL EtCN und 2,50 mmol $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ - wird Tellur im großen Überschuss gegeben (3 mmol; 0,4 g) und die Reaktionsmischung wird ca. 16 h bei RT (oder ca. 5 h bei 50 °C) gerührt. Die überstehende gelbliche Lösung wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung

δ	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
-92,2	m	1,05	F-2,6 / Te(C ₅ F ₄ N) ₂
-92,9	s, br	0,16	F-2,6 / C ₅ HF ₄ N
-93,7	m	0,06	F-2,6 / ?
-94,9	m	0,07	F-2,6 / Me ₃ SiC ₅ F ₄ N
-120,0	m	1,00	F-3,5 / Te(C ₅ F ₄ N) ₂
-120,7	m	0,04	F-3,5 / ?
-130,9	m	0,06	F-3,5 / Me ₃ SiC ₅ F ₄ N
-140,9	m	0,11	F-3,5 / C ₅ HF ₄ N
-157,2	m	0,12	Me ₃ SiF

Die überstehende Reaktionslösung wird abpipettiert und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Es bleibt ein farbloser bis hellgelber Feststoff zurück, welcher anschließend durch Vakuumsublimation (80-85 °C/10 mbar) gereinigt wird. Das Sublimat wird in verschiedenen Lösungsmitteln NMR-spektroskopisch untersucht. Einkristalle von Te(C₅F₄N)₂ werden durch Umkristallisieren aus Dichlormethan oder n-Pentan in Form farbloser bis blassgelber Nadeln erhalten (Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A5-1 im Anhang).

Ausbeute: 0,35 g Te(C₅F₄N)₂ (82 % bezogen auf AgF).

Schmelzpunkt: 79-81 °C (ohne sichtbare Zersetzung).

Elementaranalyse (berechnet): C 28,51 (28,08), N 6,27 (6,54) %.

NMR-spektroskopische Daten von Te(C₅F₄N)₂ in CDCl₃

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
¹⁹ F	-89,0 (-92,3* / -92,3**)	m	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) \approx 250	F-2,6
	-121,0 (-120,0* / -119,2**)	m	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) \approx 255	F-3,5
¹³ C	142,8 (143,3**)	dm	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 246**	C-2,6 od. C-3,5***
	142,7 (141,8**)	dm	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 246**	C-3,5 od. C-2,6***
	106,6 (116,1**)	t	² J(¹³ C- ¹⁹ F) = 28 (32**)	C-4
¹²⁵ Te	426,8	qiqi	¹ J(¹³ C- ¹²⁵ Te) = 370	Te(C ₅ F ₄ N) ₂
			³ J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 25	
			⁴ J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 3,5	

* In EtCN. ** In DMSO-d₆. *** Eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich, da sich die beiden Signale vollständig überlagern.

EI-Massenspektrum von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (20 eV)

m / z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
430	100	$[\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]^+$
280	32	$[\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})]^+$
151	1	$[\text{C}_5\text{HF}_4\text{N}]^+$

5.8.4 Kristallisation von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$ und $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$

Farblose Einkristalle von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$ und $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$ wurden jeweils aus DMSO_{d6} -NMR-Proben nach Stehen an der Luft über mehrere Wochen erhalten (Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A6-1 im Anhang).

5.8.5 Kristallisation von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{TMTU}$

Zu einer NMR-Probe von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ in CDCl_3 (5er Röhren) werden einige Tropfen Tetramethylthioharnstoff (TMTU) gegeben und das Röhren kräftig durchgeschüttelt. Nach ca. vier Wochen Lagerung bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ konnten farblose Einkristalle von der gelblichen überstehenden Lösung getrennt und röntgenographisch untersucht werden (Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A7-1 im Anhang).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, in Analogie zu den oxidativen C₆F₅- und CF₃-Übertragungen auf Elemente der Gruppen 12-16 über die entsprechenden Silber(I)-Verbindungen AgC₆F₅ und AgCF₃ [23-25], neue Perfluororganylelement-Verbindungen zu synthetisieren und deren Strukturen möglichst röntgenographisch aufzuklären.



E = Element der Gruppen 12-16

Da sich die hierfür benötigten Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen leicht und selektiv aus Silber(I)fluorid und den entsprechenden Silanen, (CH₃)₃SiR_f, in Propionitril herstellen lassen, und da Kristallstrukturen von nicht salzartigen Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen bislang nur an wenigen Beispielen bestimmt werden konnten, wurde während dieser Arbeit versucht, z. B. das bereits bekannte AgC₂F₅ [20] sowie zwei neue Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen (R_f = C₅F₄N, C₂F₃) als Feststoffe zu isolieren und zu kristallisieren, was jedoch nicht gelang. Es konnten stattdessen die anionischen Ag-Spezies [Ag(C₂F₅)₂]⁻ und [Ag(C₅F₄N)₂]⁻ in Form ihrer Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-Argentate, [PNP][Ag(C₂F₅)₂] (**1**) bzw. [PNP][Ag(C₅F₄N)₂] (**2**), isoliert und deren Molekülstrukturen kristallographisch aufgeklärt werden.

Im Gegensatz zu dem sehr kristallisationsfähigen [AgC₆F₅·EtCN]_n [25], zeigt das analoge, in dieser Arbeit nicht isolierte, jedoch ¹⁹F-, ¹³C-NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch (neg. ESI) charakterisierte C₅F₄N-Derivat, „AgC₅F₄N·EtCN“, überraschenderweise nur geringes Kristallisationsvermögen. Eine Ursache hierfür wird darin vermutet, dass das 4-Tetrafluorpyridylsilber(I), sowohl in Lösung als auch im Feststoff, primär als ionische Spezies, Ag⁺/[Ag(C₅F₄N)₂]⁻, vorliegt. Diese Vermutung wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch (neg. ESI) gestützt.

Wie bei sämtlichen bisher kristallographisch charakterisierten Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen, sind auch hier die Ag-Atome in den monomeren [Ag(C₂F₅)₂]⁻- und [Ag(C₅F₄N)₂]⁻-Anionen mit C-Ag-C-Bindungswinkel von 177° bzw. 173° nahezu linear von

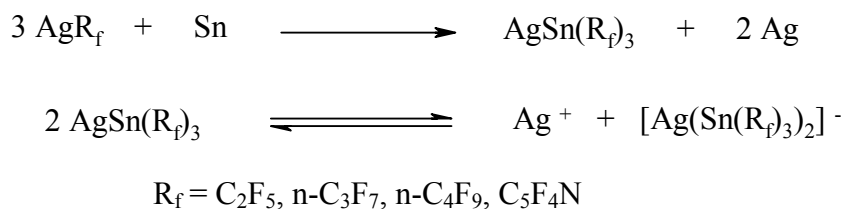
zwei perfluorierten Liganden koordiniert. Auch die Ag-C-Abstände liegen mit 211-213 pm in für kovalente Ag-C-Bindungen charakteristischen Größenordnungen.

Im Gegensatz zu **(1)** und **(2)** konnte das analoge C₆F₅-Salz nicht erhalten werden. Die Umsalzung von AgC₆F₅·EtCN mit [PNP]Cl verlief unselektiv und lieferte hauptsächlich das Fluor-freie Argentat [PNP]₂[Ag₂Cl₄] (**3**), dessen Struktur kristallographisch gelöst werden konnte. Der strukturelle Aufbau des über Cl-Liganden verbrückten, dimeren [ClAg(μ-Cl)₂AgCl]²⁻-Anions ist mit denen in [Kat]₂[ClAg(μ-Cl)₂AgCl] (Kat: PPh₄ [37], AsPh₄ [38], Bi(4-Me₂NC₆H₄)₄ [39]) vergleichbar.

Des Weiteren konnte durch Umsetzung von Trimethyl(trifluorvinyl)silan, Me₃Si(C₂F₃), mit AgF in Propionitril eine neue AgC₂F₃-Verbindung synthetisiert werden. Die Verbindung fällt als weiß-gelblicher, in CH₂Cl₂, CHCl₃, THF und CH₃CN schwerlöslicher Feststoff an und wurde soweit untersucht (¹⁹F-, ¹³C-, ¹H-NMR-spektroskopisch und EI-massenspektrometrisch), dass man sie in Anlehnung an die literaturbekannten [AgC(CF₃)=CF(CF₃)₄] [31] und [Cu(C₆F₅)₄(η²-Toluol)] [43], zumindest im Feststoff, als tetrameres Propionitril-Addukt, „[Ag(C₂F₃)₄(EtCN)_n“, postulieren darf. AgC₂F₃ scheint im Gegensatz zu dem homologen Cu-Derivat, <CuC₂F₃> [42], wesentlich stabiler zu sein. Untersuchungen entsprechender Fähigkeiten als Trifluorvinylierungsmittel stehen noch aus.

Tetrakis(perfluoralkyl)zinn(IV)-Verbindungen, Sn(R_f)₄ (R_f = C₂F₅, n-C₃F₇ [45], n-C₄F₉), sind durch Reaktionen der entsprechenden Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen mit Zinn in Propionitril unter normalen Bedingungen nicht zugänglich. Stattdessen entstehen dabei nahezu selektiv und unabhängig von der Kettenlänge des Perfluoralkyl-Liganden anscheinend sehr ähnliche Verbindungen (sehr vergleichbare ²J(¹⁹F-¹¹⁹Sn)-Kopplungskonstanten), die als rotbraune, nicht analysenreine Öle anfallen. Ihre genauen Zusammensetzungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt werden. Die jeweiligen gefundenen ²J(¹⁹F-¹¹⁹Sn)-Kopplungskonstanten liegen je nach Lösungsmittel mit 130 bis 162 Hz in einem für mehrfach perfluoralkylierte Sn(IV)-Verbindungen [45, 51] atypischen Bereich. Ebenso sind die ³J(¹⁹F-¹¹⁹Sn)-Kopplungskonstanten für R_f = n-C₃F₇ und n-C₄F₉ mit 110-117 Hz im Vergleich zu denen in Sn(IV)-Verbindungen ungewöhnlich groß. Die jeweiligen drei Verbindungen werden an Hand massenspektrometrischer Untersuchungen (Nachweis des [Sn(C₄F₉)₃]-Fragmentes bzw. von C₂F₅-substituierten AgSn₂-Spezies aus den jeweiligen neg. ESI-Massenspektren) sowie durch Folgereaktionen mit Quecksilber (s. u.) als

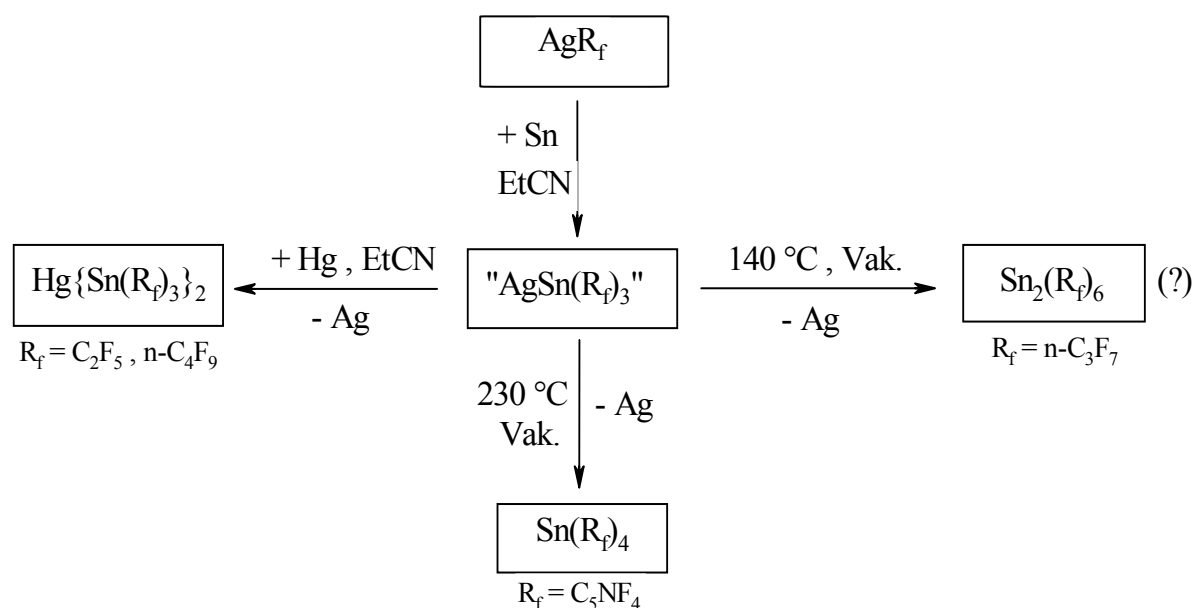
„ $[\text{Ag}(\text{EtCN})_x][\text{Ag}(\text{Sn}(\text{R}_f)_3)_2]$ “ und/oder - auf Grund der Gleichgewichtseinstellung bei Silberkomplexen - als „ $\text{AgSn}(\text{R}_f)_3 \cdot \text{EtCN}$ “ postuliert. Analoges wird im Falle $\text{R}_f = \text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ postuliert (s. u.). Gestützt wird diese Annahme durch das von N. Jahn in seiner Dissertation beschriebene, ähnliche Verhalten der ${}^2J({}^{19}\text{F}-{}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante beim Übergang von CF_3 -substituierten Stannanen zu den Stannaten(II) $[\text{Sn}(\text{CF}_3)_3]^-$ (64 Hz) und $[\text{Ag}(\text{Sn}(\text{CF}_3)_3)_2]^-$ (140 Hz) [52].



Die ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Untersuchungen lieferten - offensichtlich auf Grund hier ablaufender Austauschprozesse und wegen der zahlreichen magnetisch inäquivalenten F-Atome in der R_f -Kette - keine eindeutig interpretierbaren Spektren. Die gefundene Größenordnung für die ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Verschiebungen (-57 bis -35 ppm) spricht jedoch eindeutig gegen $\text{Sn}(\text{R}_f)_4$ -Verbindungen (-200 bis -500 ppm). Darauf aufbauend sollten diese Verbindungen durch spezielle ${}^{119}\text{Sn}$ - und ${}^{109}\text{Ag}$ -NMR-Untersuchungen weiter zu charakterisieren sein.

„ $\text{AgSn}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_3$ “ und „ $\text{AgSn}(\text{n-C}_4\text{F}_9)_3$ “ aber auch „ $\text{AgSn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ “ sind in Propionitril weitgehend thermisch stabil (bis ca. 90 °C). Die Pyrolyse der lösungsmittelfreien C_3F_7 -Verbindung führt zu einem öligen, sublimierbaren Zersetzungsprodukt, welches ${}^{19}\text{F}$ -, ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch als $\text{Sn}_2(\text{n-C}_3\text{F}_7)_6$ formuliert werden kann. Im Unterschied dazu führt die Pyrolyse der homologen $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Verbindung hauptsächlich zu $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ (**4**), welches in einer Ausbeute von ca. 10 % analytisch rein isoliert, ${}^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie röntgenographisch charakterisiert werden konnte. $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ ist ein farbloser, sehr feuchtigkeitsunempfindlicher und schwerlöslicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 275 °C. Es kristallisiert wie alle bisher literaturbekannten Tetrakis(aryl)element(IV)-Verbindungen der 14. Gruppe in einem tetragonalen Kristallsystem. Der Kristall besteht aus diskreten $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ -Molekülen, in denen das Sn-Atom nahezu ideal tetraedrisch von vier $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Liganden koordiniert ist. Der Sn-C-Bindungsabstand von 215,5(4) pm (4x) ist um ca. 3 pm länger als in der homologen C_6F_5 -Verbindung [49].

Des Weiteren konnte das Postulieren der Zusammensetzung „ $\text{AgSn}(\text{R}_f)_3$ “ durch Folgereaktionen von „ $\text{AgSn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ “ bzw. „ $\text{AgSn}(\text{n-C}_4\text{F}_9)_3$ “ mit Quecksilber in Propionitril unterstützt werden. Hierbei findet analog zu den Reaktionen von AgCF_3 [23, 24], AgC_6F_5 [25] und $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ (s. u.) mit Hg eine oxidative $\langle \text{Sn}^{\text{II}}(\text{R}_f)_3 \rangle$ -Übertragung auf das Hg-Atom unter Ag-Abscheidung und nahezu selektiver Bildung von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Hg}[\text{Sn}(\text{R}_f)_3]_2$ statt. Diese Verbindungen konnten ^{19}F -, ^{199}Hg - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden.



Schema 1: Zusammenstellung der in dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen von Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen mit Zinn.

Durch Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Elementen der Gruppen 12-16 in Propionitril konnten in dieser Arbeit die in Tabelle 6-1 aufgeführten 4-Tetrafluorpyridylelement-Verbindungen dargestellt und zum größten Teil weitgehend charakterisiert werden.

Tab. 6-1: Reaktionsbedingungen, Produkte und Ausbeuten der Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Elementen der Gruppen 12-16 in Propionitril

E	T	Rkt.-Zeit	Produkt(e)	Ausbeute	Struktur/Nr.
Zn	75 °C	16 h	“ $\text{Zn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot 2\text{EtCN}$ ”		
Cd	75 °C	16 h	“ $\text{Cd}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot 2\text{EtCN}$ ”		
Hg	21 °C	< 1 h	$\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$	45	xx (5)
Al	100 °C		k. R.		
Ga	21 °C	> 6	$\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot \text{EtCN} \cdot \text{H}_2\text{O} + ? \dots$		xx (6)
In		3 h	$\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot 2\text{EtCN}$	35	xx (7)
Tl	80 °C	48 h	??		
Ge	60 °C	> 18 h	k. R.		
$\text{GeCl}_2 \cdot \text{Diox}$	21 °C	sofort	“ $\text{Ge}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{Diox}$ ” + ???...		
Sn	bis 85 °C	> 18 h	„ $\text{AgSn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ “		
	230 °C*		$\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$	10	xx (4)
Pb	21 °C	2 h	“ $\text{Pb}[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]_2 \cdot 2\text{EtCN}$ ”		
	240 °C*		$(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 + \text{M}[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]_x$		
As	80 °C	48 h	$\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$	45	xx (8)
Sb	90 °C	48 h	$\text{Sb}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$		
Bi	21 °C	< 24 h	$\text{Bi}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$		
S	50 °C	16 h	“ $\text{S}_x(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ ”, $x \geq 2$		
Se	21 °C	24 h	$\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$	53	xx (9)
			$\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}^{**}$		xx (11)
Te	21 °C	> 16 h	$\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$	82	xx (10)
			$\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}^{**}$		xx (12)
			$\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{TMTU}^{**}$		xx (13)

k. R.: keine Reaktion; Die in Anführungszeichen stehenden Zusammensetzungen konnten nicht als solche zweifelfrei identifiziert werden. Alle Ausbeuten sind auf AgF bezogen. xx: Kristallstruktur bestimmt; * Pyrolyse der jeweiligen Zwischenstufe im Vakuum; ** Erhalten durch Komplexierung der donorfreien Verbindung

Gruppe 12: Die Produkte aus den Reaktionen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Zn bzw. mit Cd in Propionitril fallen als hydrolyseempfindliche, nicht kristalline Stoffe an. Sie konnten lediglich ^{19}F -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Sie werden jeweils als “ $\text{Zn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot 2\text{EtCN}$ ” und “ $\text{Cd}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot 2\text{EtCN}$ ” postuliert, da fast alle literaturbekannten Bis(perfluororganyl)zink- und Bis(perfluororganyl)cadmium-Verbindungen in Gegenwart von donorstabilisierenden Komplexbildner als 1:2-Addukte beschrieben werden (Zn: [25, 56-59],

Cd: [9, 25, 59, 60]). $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (**5**) [54, 55] lässt sich im Gegensatz zu den homologen Cd- und Zn-Verbindungen glatt und selektiv aus $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ und Hg in EtCN herstellen. Es konnte als kristalliner und hydrolysestabiler Feststoff in einer Ausbeute von 45 % isoliert und erstmals NMR-spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert werden. Es liegt im Kristall polymer in Form unendlicher Zick-Zack-Ketten von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen vor. Die polymere Struktur kommt dadurch zustande, dass jedes von zwei Pyridyl-Liganden nahezu linear koordinierte Hg-Atom einen signifikanten Kontakt zu einem N-Atom des benachbarten Moleküls ausbildet (285-287,0 pm). Daraus resultiert für jedes Hg-Atom eine leicht verzerrte T-förmige Koordination, wie sie beispielsweise für die Mercurate $[\text{Kat}][\text{Hg}(\text{R}_f)_2\text{X}]$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$) gefunden wurde [62, 63]. Als Ursache für die $\text{Hg}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkung wird die allgemein bekannte Affinität von Hg^{II} zu N-Donor-Liganden angenommen, z. B. [66].

Gruppe 13: Während nicht aktiviertes Aluminium mit $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ nicht reagiert (Passivierung), führt die analoge Reaktion mit Gallium im Wesentlichen zu zwei $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Derivaten. Bei dem Hauptprodukt könnte es sich um ein Gallat des Typs „ $\text{Ag}[\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4]$ “ und weniger um das erhoffte $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3\cdot\text{EtCN}$ handeln. Aus dem Produktgemisch wurden luftstabile Einkristalle von $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3\cdot\text{EtCN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**6**) erhalten. Die Reaktion mit Indium führt dagegen ausschließlich zu $\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3\cdot 2\text{EtCN}$ (**7**), welches in einer Ausbeute von 35 % isoliert und weitgehend charakterisiert werden konnte. Die geringe Selektivität der Reaktion mit Gallium wird auf die ausgeprägte Lewis-Acidität von Ga(III)-Verbindungen mit stark elektronenziehenden Substituenten sowie auf die thermodynamische Stabilität von Gallaten zurückgeführt. Auf Grund der potentiellen Eignung von $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4]^-$ als schwach koordinierendes Anion und der damit verbundenen Anwendungen, z. B. zur Stabilisierung von reaktiven Kationen [118], scheinen hier weitere Untersuchungen von Interesse zu sein. (**6**) und (**7**) kristallisieren in sehr ähnlichen Strukturen. Sie stellen jeweils die erste Kristallstruktur einer neutralen Perfluororganylgallium(III)-Verbindung mit einem fünffach koordinierten Ga-Zentrum bzw. einer neutralen Indium(III)-Verbindung mit drei Perfluoraryl-Liganden dar. Beide Verbindungen liegen im Kristall jeweils monomer in Form einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide vor (AX_5 -Typ), wobei die Pyridyl-Ringe die äquatoriale Ebene besetzen und die Donor-Liganden nahezu linear (176° - 177°) auf den axialen Positionen stehen. Während die E-C-Bindungsabstände im Bereich kovalenter ($2z$ - $2e$)-Bindungen liegen, können die E-N-Bindungen und die Ga-O-Bindung nur als schwache dative Bindungen aufgefasst werden (schwache Addukte). Da sämtliche bisher strukturell

untersuchten $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)$ -Verbindungen [72, 75-78] ein vierfach koordiniertes Ga-Atom aufweisen, wird die Erhöhung der Koordinationszahl in **(6)** auf 4+1 auf die höhere Gruppenelektro negativität des isolobalen $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Liganden [27] zurückgeführt.

Gruppe 14: Nicht amorphes Germanium lässt sich mit $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ nicht oxidieren. Die alternative Austauschreaktion von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Diox}$ in Propionitril verläuft unselektiv unter Abscheidung von Silberchlorid und Bildung von mindestens drei $\text{Ge}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Verbindungen, von denen das Hauptprodukt einen Anteil von ca. 60 % ausmacht und als eine donorstabilisierte Ge(II)-Spezies, „ $\text{Ge}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{Diox}$ “ oder „ $\text{Ge}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})\text{Cl} \cdot \text{Diox}$ “, mit Vorbehalt postuliert wird. Die Reaktion von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Zinn wurde bereits oben besprochen. Die Reaktion mit Blei bei Raumtemperatur verläuft selektiv unter Bildung einer Zwischenstufe, die als „ $\text{Pb}[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]_2 \cdot 2\text{EtCN}$ “ formuliert werden kann. Ein Versuch, sie durch Pyrolyse in $\text{Pb}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ zu überführen, gelang im Unterschied zu der analogen Reaktion von AgC_6F_5 mit Blei [25] nicht.

Gruppe 15: $\text{E}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ (E = As **(8)**, Sb, Bi) werden ebenfalls durch Oxidation der entsprechenden Elemente mit $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ als farblose Feststoffe erhalten. Während die luftstabile As-Verbindung isoliert und weitgehend charakterisiert wurde, konnten die extrem luft- und hydrolyseempfindlichen Sb- und Bi-Verbindungen lediglich ^{19}F -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch identifiziert werden. $\text{Sb}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ und $\text{Bi}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ scheinen in dieser Hinsicht (generell gegenüber O-Nukleophilen) noch empfindlicher zu sein als die homologen C_6F_5 -Verbindungen (Sb [96], Bi [103, 104]). Ein hierfür verantwortliche Ausmaß an Lewis-Acidität, begünstigt durch den zunehmenden metallischen Charakter von As zum Bi hin, wird erneut auf die stärkere elektronenziehende Wirkung des $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Liganden zurückgeführt. Die Kristallstruktur von $\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ zeigt eine durch π - π - und π -N-Wechselwirkungen hervorgerufene polymere Struktur an. Das Ausmaß der entsprechenden interatomaren Abstände (353,1(2) pm für das „offset-stacking“ bzw. 308,3(2) und 314,6(2) pm für das „edge-to-face-stacking“ [98]) wird diskutiert.

Gruppe 16: Das literaturbekannte $\text{S}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ [105, 106] konnte durch Oxidation von elementarem Schwefel mit $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ in EtCN nicht erhalten werden. Bei dem dabei gebildeten, wachsartigen Feststoff könnte es sich um ein höheres Sulfan ($\text{S}_x(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$, $x > 2$) handeln. Bei dem Nebenprodukt (20 %) der entsprechenden Reaktion mit Selen bei leicht erhöhter Reaktionstemperatur handelt es sich sehr wahrscheinlich um die Diselenverbindung

$\text{Se}_2(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$. Eine selektive Bildung der erhofften Diarylchalkogen(II)-Verbindungen $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (**9**) und $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (**10**) wird für Se nur bei Raumtemperatur, für Te sogar bis 50 °C erzielt. Diese Abnahme der Selektivität liegt in der zunehmenden Tendenz zur Kettenbildung von Te zum S hin begründet. (**9**) und (**10**) konnten in mäßigen bis guten Ausbeuten von 53 % bzw. 82 % isoliert, ^{19}F -, ^{13}C -, ^{77}Se -, ^{125}Te -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden. Sie kristallisieren nahezu isotyp mit jeweils zwei unabhängigen Molekülen. Hierbei sind die $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Liganden jeweils mit nahezu rechtwinkligen C-Te-C-Bindungswinkeln V-förmig angeordnet. Die Verringerung der C-E-C-Bindungswinkel um ca. 2-2,5° sowie die damit gekoppelte Verlängerung der E-C-Abstände um ca. 2,4 pm gegenüber denen in den homologen C_6F_5 -Verbindungen [108,109], stehen im Einklang mit dem VSEPR-Modell [86] und bestätigen erneut den auf der Grundlage quantenmechanischer Rechnungen postulierten Elektronegativitätsunterschied zwischen dem C_6F_5 - und dem isolobalen $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Liganden [27]. In beiden Verbindungen werden schwache intermolekulare E...N-Wechselwirkungen beobachtet, wobei die letzten in (**9**) etwas ausgeprägter sind, so dass sich dort eine schwache polymere Struktur vermuten lässt.

Des Weiteren zeigten Röntgenstrukturanalysen, dass die Komplexierung von (**9**) und (**10**) mit den O- und S-Donor-Liganden Dimethylsulfoxid (DMSO) und Tetramethylthioharnstoff (TMTU) zu polymeren, sehr ähnlichen Strukturen mit relativ starken dativen E-D-Bindungen im Kristall führt (E-D-Ketten, D = O für DMSO und D = S für TMTU). In allen drei 1:1-Addukten, $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2\cdot\text{DMSO}$ (**11**), $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2\cdot\text{DMSO}$ (**12**) und $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2\cdot\text{TMTU}$ (**13**), liegt das jeweilige Chalkogen-Atom vierfach koordiniert im Zentrum eines nahezu ideal planaren C_2ED_2 -Strukturfragmentes (Pseudo-oktaedrische Anordnung der Valenzelektronen, AX_4E_2 -Typ). Bei der Bildung dieser Lewis-Säure/Base-Addukte ergeben sich durch den sterischen Raumanspruch der Donor-Liganden die erwarteten strukturellen Veränderungen für das $\text{E}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ -Fragment (Verlängerung des E-C-Bindungsabstandes und Verringerung des (C-E-C)-Bindungswinkels). Unerwartet ist jedoch die in Abhängigkeit vom Zentralatom E festgestellte, geringfügige Zunahme der $\text{E}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2/\text{DMSO}$ -Wechselwirkung von Selen zum Tellur (Abnahme der E-O-Bindungslänge um 4,3 ppm).

Insgesamt weist $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ ein dem AgC_6F_5 [25] sehr vergleichbares Oxidationsverhalten gegenüber Elementen der Gruppe 12 bis 16 auf. Die Substitution der C_6F_5 - gegen die elektronegativere $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Gruppe übt jedoch einen deutlichen Einfluss auf die

Bindungsverhältnisse (Verlängerung des E-C-Bindungsabstandes) und die Stabilität (gegenüber Hydrolyse) der entsprechenden neutralen Elementverbindungen, $E(C_5F_4N)_n$, aus. Dass die C_5F_4N -Elementverbindungen thermisch stabiler sind als ihre C_6F_5 -Homologen, wird durch höhere Schmelzpunkte dokumentiert (s. Tab. 6-2) und liegt neben dem niedrigeren Fluorierungsgrad in den oben beschriebenen schwach polymeren Strukturen begründet.

Tab. 6-2: Vergleich der Schmelzpunkte ($^{\circ}C$) von ER_n ($R = C_5F_4N, C_6F_5$)

ER_n	$R = C_5F_4N$	$R = C_6F_5$	ΔF_p
HgR ₂	195-196	141-142 [68, 119]	+ 54
SnR ₄	275	221 [48]	+ 54
PR ₃	168 [101]	117 [102]	+ 51
AsR ₃	165-166	106 [96]	+ 59
SeR ₂	87	76-77 [108]	+ 10
TeR ₂	79-81	57-58 [109]	+ 22

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. A. Banks, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, V. Kerrigan, *J. Chem. Soc.* (1948) 2188.
- [2] H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* (1949) 2948 und 2953.
- [3] D. J. Burton, Z.-Y. Yang, *Tetrahedron* **48** (1992) 189.
- [4] M. A. McClinton, D. A. McClinton, *Tetrahedron* **48** (1992) 6555.
- [5] G. K. S. Prakash, A. K. Yudin, *Chem. Rev.* **97** (1997) 757.
- [6] Zum Beispiel: J. G. Weers, *J. Fluorine Chem.* **64** (1991) 73.
- [7] a) J. E. Huheey, *J. Phys. Chem.* **69** (1965) 3284;
b) S. G. Bratsch, *J. Chem. Educ.* **62** (1985) 101.
- [8] a) R. Eujen, H. Bürger, *Spectrochim. Acta* **35 A** (1979) 549;
b) J. E. Drake, R. Eujen, K. Gorzelska, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 558 und 1784.
- [9] a) L. J. Krause, J. A. Morisson, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2995;
b) H. Lange, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **26** (1984) 1.
- [10] Z.-H. Choi, W. Tyrra, A. Adam, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 1287.
- [11] a) S. Herberg, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **402** (1982) 95;
b) E. A. Ganja, C. D. Ontiveros, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 453;
c) R. Eujen, U. Thurmann, *J. Organomet. Chem.* **433** (1992) 63.
- [12] a) D. Naumann, W. Tyrra, B. Kock, W. Rudolph, B. Wilkes, *J. Fluorine Chem.* **67** (1994) 9;
b) W. Tyrra, D. Naumann, *J. Prakt. Chem.* **338** (1996) 283.
- [13] I. Ruppert, K. Schlich, W. Volbach, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 2195.
- [14] D. Naumann, W. Strauß, W. Tyrra, *J. Organomet. Chem.* **407** (1991) 1.
- [15] G. K. S. Prakash, R. Krishnamurti, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 393.
- [16] N. Maggiorosa, Dissertation, Universität zu Köln, 1999.
- [17] K. K. Sun, W. T. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6985.
- [18] D. Naumann, W. Tyrra, R. Herrmann, I. Pantenburg, M. S. Wickleder,
Z. Anorg. Allg. Chem. **628** (2002) 833.
- [19] M. M. Kremlev, W. Tyrra, D. Naumann, Y. L. Yagupolskii, *J. Fluorine Chem.* **126** (2005) 9.
- [20] D. Naumann, W. Wessel, J. Hahn, W. Tyrra, *J. Organomet. Chem.* **547** (1997) 79.
- [21] W. Wessel, Dissertation, Universität zu Köln, 1996.
- [22] F. Trinius, Dissertation, Universität zu Köln, 1993.

- [23] W. Tyrra, *J. Fluorine Chem.* **112** (2001) 149.
- [24] W. Tyrra, *Heteroat. Chem.* **13** (2002) 56.
- [25] W. Tyrra, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 1841.
- [26] W. Tyrra, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **125** (2004) 823.
- [27] B. Hoge, C. Thösen, T. Hermann, P. Panne, I. Pantenburg, *J. Fluorine Chem.* **125** (2004) 831.
- [28] J. G. Noltes und G. van Koten in G. Wilkinson, „Comprehensive Organometallic Chemistry“, Band 2, Pergamon Press, Oxford (1982) S. 709.
- [29] a) J. I. Kim, H. Duschner, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39** (1977) 471;
b) F. A. Cotton, G. Wilkinson, „Anorganische Chemie“, 4. Auflage, VCH, Weinheim (1982) S. 985.
- [30] R. R. Burch, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5359.
- [31] P. M. Jeffries, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *J. Organomet. Chem.* **449** (1993) 203.
- [32] R. Usón, A. Laguna, A. Usón, P. G. Jones, K. Meyer-Bäse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1988) 341.
- [33] a) persönliche Mitteilung von W. Tyrra;
b) D. Naumann, W. Tyrra, T. Lewe, *J. Fluorine Chem.* **84** (1997) 69.
- [34] a) V. Gutmann, *The Donor Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum, New York, 1978;
b) R. W. Taft, N. J. Pienta, M. J. Kamlet, *J. Org. Chem.* **46** (1986) 66.
- [35] W. Wessel, Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1993.
- [36] V. B. Smith, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.* **23** (1970) C9-C10.
- [37] G. Helgesson, S. Jagner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1988) 2117.
- [38] G. Helgesson, S. Jagner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1990) 2413.
- [39] A. Hassan, S. R. Breeze, S. Courtenay, C. Deslippe, S. Wang, *Organometallics* **15** (1996) 5613.
- [40] A. K. Brisdon, K. K. Banger, *J. Fluorine Chem.* **100** (1999) 35.
- [41] a) W. T. Miller, R. J. Burnard, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 7367;
b) W. T. Miller, R. H. Snider, R. J. Hummel, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 6532;
c) K. K. Sun, W. T. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6985.
- [42] a) D. J. Burton, S. W. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4229;
b) M. Yamamoto, D. J. Burton, D. C. Swenson, *J. Fluorine Chem.* **72** (1995) 49.
- [43] A. Sundararaman, R. A. Lalancette, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Organometallics* **22** (2003) 3526.
- [44] a) R. A. Jacob, R. J. Lagow, *Chem. Commun.* (1973) 104;
b) R. J. Lagow, L. L. Gerchman, R. A. Jacob, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 518.

- [45] D. Seyferth, F. Richter, *J. Organomet. Chem.* **499** (1995) 131.
- [46] J. M. Holmes, R. D. Peacock, J. C. Tatlow, *Proc. Chem. Soc.* (1963) 108.
- [47] C. Tamborski, E. J. Soloski, S. M. Dec, *J. Organomet. Chem.* **4** (1965) 446.
- [48] R. D. Chambers, T. Chivers, *J. Chem. Soc.* (1964) 4782.
- [49] A. Karipides, C. Forman, R. H. P. Thomas, A. T. Reed, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 811.
- [50] H. D. Kaesz, S. L. Stafford, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 6232.
- [51] Zum Beispiel: R. Eujen, N. Jahn, U. Thurmann, *J. Organomet. Chem.* **465** (1994) 153.
- [52] N. Jahn, Dissertation, Universität-GH Wuppertal, 1994.
- [53] H. Berwe, A. Haas, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1175.
- [54] R. D. Chambers, F. G. Drakesmith, J. Hutchinson, W. K. R. Musgrave, *Tetrahedron Lett.* **18** (1967) 1705.
- [55] P. Sartori, H. Adelt, *J. Fluorine Chem.* **3** (1973/74) 275.
- [56] H. Lange, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **26** (1984) 435.
- [57] D. Naumann, C. Schorn, W. Tyrra, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 827.
- [58] C. Schorn, D. Naumann, H. Scherer, J. Hahn, *J. Fluorine Chem.* **107** (2001) 159.
- [59] a) S. Aboulkacem, W. Tyrra, I. Pantenburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 1569.
b) S. Aboulkacem, Diplomarbeit, Universität zu Köln, 2002.
- [60] D. Naumann, K. Glinka, W. Tyrra, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **594** (1991) 95.
- [61] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.
- [62] F. Schulz, I. Pantenburg, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 2312.
- [63] D. Naumann, F. Schulz, I. Pantenburg, W. Tyrra, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 529.
- [64] N. R. Kunchur, M. Mathew, *Chem. Comm.* (1966) 71.
- [65] D. L. Wilkinson, J. Riede, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **46b** (1991) 285.
- [66] G. Meyer, P. Nockermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 1447.
- [67] D. Grdenic, B. Kamenar, A. Nagl, *Acta Cryst.* **B33** (1977) 587.
- [68] D. Naumann, F. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631** (2005) 122.
- [69] D. S. Brown, A. G. Massey, D. A. Wickens, *J. Organomet. Chem.* **194** (1980) 131.
- [70] G. B. Deacon, P. C. Junk, *J. Chem. Crystallogr.* **33** (2003) 605.
- [71] K. Ludovici, Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1991.
- [72] F. Conrad, Dissertation, Universität zu Köln, 1996.
- [73] Z.-H. Choi, Dissertation, Universität zu Köln, 1996.
- [74] K. Ludovici, W. Tyrra, D. Naumann, *J. Organomet. Chem.* **441** (1992) 363.

- [75] A. H. Cowley, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, J. D. Gorden, A. Voigt, *Chem. Commun.* (2001) 175 (die darin zitierte Literaturstelle [5]; CCDC 137250).
- [76] a) C. Meyer, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1994;
b) F. Conrad, Z.-H. Choi, K. Ludovici, W. Tyrra, in: *Proceedings of the 11th European Symposium on Fluorine Chemistry*, Bled, Slovenia, 1995, Abstract 116.
- [77] K.-F. Tebbe, T. Gilles, F. Conrad, W. Tyrra, *Acta Cryst.* **C52** (1996) 1663.
- [78] I. A. Guzei, S. Dagonne, R. F. Jordan, *Acta Cryst.* **C56** (2000) e134.
- [79] B. L. Kaafarani, H. Gu, A. A. Pinkerton, D. C. Neckers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 2318.
- [80] M.-C. Chen, J. A. S. Roberts, T. J. Marks, *Organometallics* **23** (2004) 932.
- [81] J. L. Pohlmann, F. E. Brinckmann, *Z. Naturforsch.* **20b** (1965) 5.
- [82] G. B. Deacon, J. C. Parrott, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7** (1971) 329.
- [83] M. A. Guerra, T. R. Bierschenk, R. J. Lagow, *Rev. Chim. Min.* **23** (1986) 701.
- [84] W. Tyrra, M. S. Wickleder, *J. Organomet. Chem.* **677** (2003) 28.
- [85] H. Schumann, O. Just, Th. D. Seus, F. H. Görlitz, R. Weimann, *J. Organomet. Chem.* **466** (1994) 5.
- [86] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **108** (1996) 539.
- [87] J. Emsley, *The Elements*, 2nd Edition, Oxford University Press, Oxford, 1992.
- [88] a) J. J. Zuckermann, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **6** (1964) 383;
b) E. G. Rochow, *J. Chem. Educ.* **43** (1966) 58;
c) H. Schmidbauer, J. Rott, *Z. Naturforsch.* **44** (1989) 285.
- [89] a) S. Schlecht, *Angew. Chem.* **114** (2002) 1237;
b) S. Schlecht, M. Yosef, M. Fröba, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 864.
- [90] K. W. Jolley, L. H. Sutcliffe, *Spectrochimica Acta*, **24** (1968) 1191.
- [91] A. Karipides, B. Foerst, *Acta Cryst.* **B34** (1978) 3494.
- [92] T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Niemitz, K. Polborn, C. M. Rienäcker, *J. Fluorine Chem.* **104** (2000) 129.
- [93] H. Preut, F. Huber, *Acta Cryst.* **C49** (1993) 1372.
- [94] I. Wharf, F. Bélanger-Gariépy, *Acta Cryst.* **E59** (2003) m661.
- [95] L. M. Engelhardt, L.-P. Leung, C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **35** (1982) 2383.
- [96] M. Fild, O. Glemser, G. Christoph, *Angew. Chem. Int. Ed.* **3** (1964) 801; *Angew. Chem.* **76** (1964) 953.
- [97] H. Mahalakshmi, V. K. Jain, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr. NCS* **218** (2003) 67.
- [98] M. L. Waters, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **6** (2002) 736.
- [99] a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5525;

- b) C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (2001) 651.
- [100] L. Pauling, „The Nature of the Chemical Bond“, Cornell University Press, Ithaca 1942.
- [101] W. Tyrra, S. Aboukacem, B. Hoge, W. Wiebe, I. Pantenburg, *J. Fluorine Chem.* **127** (2006) 213.
- [102] L. A. Wall, R. E. Donadio, W. J. Pummer, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 4846.
- [103] G. B. Deacon, I. K. Johnson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8** (1972) 271.
- [104] D. Naumann, W. Tyrra, *J. Organomet. Chem.* **334** (1987) 323.
- [105] L. S. Kobrina, G. G. Furin, G. G. Yakobson, *J. Gen. Chem. Russ. (Eng. Transl.)* **38** (1968) 505.
- [106] a) P. L. Coe, A. J. Rees, J. Wittaker, *J. Fluorine Chem.* **107** (2001) 13;
b) D. V. Davydov, I. P. Beletskaya, *Russian Chemical Bulletin* **52** (2003) 278.
- [107] R. Minkwitz, H. Preut, J. Sawatzki. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **569** (1989) 158.
- [108] T. M. Klapötke, B. Krumm, K. Polborn, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 1359.
- [109] T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, K. Polborn, O. P. Ruscitti, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 5169.
- [110] R. Kasemann, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **48** (1990) 207.
- [111] A. Karipides, C. Miller Cosio, *Acta Cryst.* **C45** (1989) 1743.
- [112] W. Tyrra, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [113] S. S. Laev, V. D. Shteingarts, *Tetrahedron Lett.* **38** (1997) 3765.
- [114] a) W. Volbach, I. Ruppert, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5509;
b) R. Krishnamurti, D. R. Bellew, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 984.
- [115] R. E. Banks, R. N. Haszeldine, E. Philips, I. M. Young, *J. Chem. Soc. C* (1967) 2091.
- [116] M. Senko, ISOPRO 3.0, Shareware, Sunnyvale, CA.
- [117] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 4, ¹⁹F-NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart (1994).
- [118] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **116** (2004) 2116.
- [119] A. E. Jukes, H. Gilman, *J. Organomet. Chem.* **17** (1969) 145.
- [120] X-RED 1.22, Stoe Data Reduction Program © 2001 Stoe & Cie GmbH Darmstadt.
- [121] X-Shape 1.06, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction © 1999 STOE & Cie GmbH Darmstadt.
- [122] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualardi, *J. Appl. Cryst.* **26** (1993) 343.
- [123] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97-Program for Crystal Structure Analysis*, Göttingen (1998).
- [124] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93-Program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen (1993).

Anhang

Auflistung der im Anhang befindlichen Tabellen mit Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählten interatomaren Abständen und Winkeln.

Tabelle	Verbindung	Seite
Tabelle A1-x	[PNP][Ag(C ₂ F ₅) ₂] (1) und [PNP] ₂ [ClAg(μ-Cl) ₂ AgCl] (3)	113 ff
Tabelle A2-x	[PNP][Ag(C ₅ F ₄ N) ₂] (2) und Hg(C ₅ F ₄ N) ₂ (5)	115 ff
Tabelle A3-x	Ga(C ₅ F ₄ N) ₃ ·EtCN·H ₂ O (6) und In(C ₅ F ₄ N) ₃ ·2EtCN (7)	117 ff
Tabelle A4-x	Sn(C ₅ F ₄ N) ₄ (4) und As(C ₅ F ₄ N) ₃ (8)	119 ff
Tabelle A5-x	Se(C ₅ F ₄ N) ₂ (9) und Te(C ₅ F ₄ N) ₂ (10)	121 ff
Tabelle A6-x	Se(C ₅ F ₄ N) ₂ ·DMSO (11) und Te(C ₅ F ₄ N) ₂ ·DMSO (12)	123 ff
Tabelle A7-x	Te(C ₅ F ₄ N) ₂ ·TMTU (13)	125 ff

Die Kristallstrukturen von (**1**) und (**3**) sind publiziert in:

S. Aboukacem, W. Tyrra, I. Pantenburg, J. Chem. Crystallogr. **36** (2006) 141.

Die Kristallstruktur von (**8**) ist publiziert in:

W. Tyrra, S. Aboukacem, B. Hoge, W. Wiebe, I. Pantenburg, **127** (2006) 213.

Die Kristallstrukturen von (**2**), (**4**), (**5**), (**6**), und (**7**) sind publiziert in:

W. Tyrra, S. Aboukacem, I. Pantenburg, J. Organomet. Chem. **691** (2006) 514.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können als CIF-Files beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44 1223 336003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der jeweiligen CCDC-Hinterlegungsnummer angefordert werden.

Tabelle A1-1: Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von [PNP][Ag(C₂F₅)₂] (**1**) und [PNP]₂[ClAg(μ-Cl)₂AgCl] (**3**)

	(1)	(3)
Summenformel	C ₄₀ H ₃₀ NF ₁₀ P ₂ Ag	C ₃₆ H ₃₀ NCl ₂ P ₂ Ag
Formelmass [g mol ⁻¹]	884,46	717,32
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II	
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator, λ = 71,073 pm)	
Messtemperatur [K]	150(2)	170(2)
Indexbereich h _{min} /h _{max}	-23/23	-24/24
k _{min} /k _{max}	-13/13	-20/20
l _{min} /l _{max}	-20/20	-25/25
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°, ψ = 0° 0° ≤ ω ≤ 148°, ψ = 90° Δω = 2° 164 Bilder	0° ≤ ω ≤ 180°, ψ = 0° 0° ≤ ω ≤ 88°, ψ = 90° Δω = 1° 268 Bilder
Belichtungszeit [min]	12	3
Detektorabstand [mm]	120	120
Messbereich 2θ [°]	2,1-25,0	1,9-27,1
gemessene Reflexe	39913	70197
unabhängige Reflexe	6522	6895
beobachtete Reflexe	3605	5710
R _{merg}	0,1044	0,0336
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [120, 121]	
Transmission T _{min} /T _{max}	0,7654/0,9610	0,6336/0,8542
Kristallgröße [mm]	0,3 · 0,3 · 0,2	0,2 · 0,2 · 0,1
Form, Farbe	Polyeder, farblos	Polyeder, farblos
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	Pbca (Nr. 61)
Zellparameter a/b/c [pm]	1983,3(2)/1160,0(2)/ 1708,3(2)	1954,0(1)/1592,6(1)/2016,0(1)
β [°]	109,66(1)	
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	3700,8(7)	6273,6(3)
Formeleinheiten	4	8
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1,587	1,519
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,713	0,942
F(000)	1776	2912
Strukturlösungs/-verfeinerung *	SIR-92 [122] und SHELX-97 [123]	
Anzahl Parameter	519	500
R ₁ /wR ₂ [I > 2σ(I)]	0,0551/0,1309	0,0288/0,0770
R ₁ /wR ₂ (alle Daten)	0,1067/0,1529	0,0363/0,0792
S ₂ (alle Daten)	0,956	1,058
Δρ _{min} /max [e 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	-1,056/0,685	-1,045/0,715
Hinterlegungsnummer	CCDC-266005	CCDC-266006

F₀ und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: R₁ = Σ ||F₀| - |F_c|| / Σ |F₀|, wR₂ = [Σ w (|F₀|² - |F_c|²)² / Σ w (|F₀|²)²]^{1/2}, S₂ = [Σ w (|F₀|² - |F_c|²)² / (n-p)]^{1/2}. Die minimierte Funktion ist w (|F₀|² - |F_c|²)² mit dem Gewichtsschema w = 1 / [σ² (F₀)² + (0,0830·P)²] für (**1**) und w = 1/[σ²(F₀)² + (0,0521P)² + 0,5755P] für (**3**), jeweils mit P = (F₀² + 2F_c²) / 3. Die sekundäre Extinktion wird über F_c* = k F_c [1+0,001 · |F_c|² λ³ / sin(2θ)]^{-1/4} berücksichtigt.

* Für Verbindung (**1**) wurden die H-Atome der Fourier-Karte entnommen und verfeinert. Für Verbindung (**3**) wurden die H-Atome geometrisch berechnet.

Tabelle A1-2: Sämtliche Abstände [\AA] sowie ausgewählte Winkel [$^\circ$] des Anions von $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$

Atome 1,2	Abstand	Atome 1,2	Abstand
Ag1—C11	2,131(10)	C21—F211	1,321(8)
Ag1—C21	2,122(6)	C12—F121	1,535(13)
C11—C12	1,356(12)	C12—F123	1,347(11)
C21—C22	1,464(11)	C12—F122	1,308(11)
C11—F111	1,423(10)	C22—F223	1,287(8)
C11—F112	1,561(12)	C22—F222	1,349(8)
C21—F212	1,454(9)	C22—F221	1,354(8)
Atome 1,2,3	Winkel		
C11—Ag1—C21	176,8(4)		
Ag1—C11—C12	122,8(6)		
Ag1—C21—C22	121,3(4)		

Tabelle A1-3: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] des Anions von $[\text{PNP}]_2[\text{ClAg}(\mu\text{-Cl})_2\text{AgCl}]$

Atome 1,2	Abstand	Atome 1,2,3	Winkel
Ag1—Cl1	2,418(1)	Cl1—Ag1—Cl2'	116,5(1)
Ag1—Cl2'	2,655(1)	Cl1—Ag1—Cl2	144,0(1)
Ag1—Cl2	2,491(1)	Cl2—Ag1—Cl2'	99,1(1)
Ag1—Ag1'	3,341(1)	Ag1—Cl2—Ag1'	80,9(1)

Tabelle A2-1: Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von [PNP][Ag(C₅F₄N)₂] (**2**) und Hg(C₅F₄N)₂ (**5**)

	(2)	(5)
Summenformel	C ₄₆ H ₃₀ N ₃ F ₈ P ₂ Ag	C ₁₀ N ₂ F ₈ Hg
Formelmass [g mol ⁻¹]	946,54	946,54
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II	
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)	
Messtemperatur [K]	170(2)	170(2)
Indexbereich h _{min/max}	-12 \leq h \leq 12	-12 \leq h \leq 12
k _{min/max}	-24 \leq k \leq 23	-6 \leq k \leq 7
l _{min/max}	-30 \leq l \leq 30	-41 \leq l \leq 41
Messgeometrie	0° \leq ω \leq 180°; $\psi = 0^\circ$ 0° \leq ω \leq 14°; $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$ 97 Bilder	0° \leq ω \leq 180°; $\psi = 0^\circ$ 0° \leq ω \leq 86°; $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$ 133 Bilder
Belichtungszeit [min]	12	7
Detektorabstand [mm]	120	140
Messbereich 2 θ [°]	1,9 – 54,8	1,6 – 50,5
gemessene Reflexe	33700	18567
unabhängige Reflexe	9036	3945
beobachtete Reflexe	5508	2827
R _{merg}	0,0579	0,0605
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [120, 121]	
Transmission T _{min/max}	0,8251/0,9336	0,1012/0,2583
Kristallgröße [mm]	0,2 · 0,2 · 0,15	0,2 · 0,2 · 0,1
Form, Farbe	Polyeder, farblos	Platte, farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Zellparameter a/b/c [pm]	983,0(1)/1890,1(1)/2403,8(2)	1079,5(1)/593,1(1)/3494,1(5)
β [°]	114,24(1)	90,46(1)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	4072,4(7)	2237,0(5)
Formeleinheiten	4	8
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1,544	2,973
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,648	13,864
F(000)		
Strukturlösung/-verfeinerung*	SHELXS-97 [123] und SHELXL-93 [124]	
Anzahl Parameter	662	380
R ₁ /wR ₂ [I > 2 σ (I)]	0,0461/0,1072	0,0322/0,0742
R ₁ /wR ₂ (alle Daten)	0,0865/0,1208	0,0514/0,0799
S ₂ (alle Daten)	0,938	0,890
$\Delta\rho_{\min/\max}$ [e 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	-1,034/1,755	-1,390/1,574
Hinterlegungsnummer	CCDC-272520	CCDC-272522

$R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$, $wR_2 = [\Sigma w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma w (|F_o|^2)^2]^{1/2}$, $S_2 = [\Sigma w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$, mit $w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0,0669 \cdot P)^2]$ für (**2**) und $w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0,0523 \cdot P)^2]$ für (**5**), jeweils mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. $F_c^* = k F_c [1 + 0,001 \cdot |F_c|^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$.

* Für Verbindung (**2**) wurden die H-Atome der Fourier-Karte entnommen und verfeinert.

Tabelle A2-2: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] des Anions von $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]$

Atome 1,2	Abstand	Atome 1,2	Abstand
Ag1—C11	2,108(4)	N14—C15	1,301(7)
Ag1—C21	2,112(4)	C23—N24	1,312(4)
C11—C12	1,365(6)	N24—C25	1,317(7)
C21—C22	1,376(7)	C12—F12	1,366(4)
C11—C16	1,377(5)	C16—F16	1,366(5)
C21—C26	1,379(5)	C22—F22	1,362(4)
C12—C13	1,375(7)	C26—F26	1,365(6)
C22—C23	1,371(6)	C13—F13	1,348(7)
C15—C16	1,382(7)	C15—F15	1,344(4)
C25—C26	1,361(7)	C23—F23	1,352(6)
C13—N14	1,318(6)	C25—F25	1,355(4)
Atome 1,2,3	Winkel	Atome 1,2,3	Winkel
C11—Ag1—C21	173,0(1)	N14—C15—C16	124,2(1)
C12—C11—C16	112,4(1)	C13—N14—C15	115,0(1)
C11—C16—C15	122,1(1)	C12—C13—N14	123,7(1)

Tabelle A2-3: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$

Atome 1,2	Abstand	Atome 1,2	Abstand
Hg1—C111	2,094(1)	C112—C113	1,374(1)
Hg1—C121	2,099(1)	C115—C116	1,386(1)
Hg2—C211	2,074(1)	C113—N114	1,302(1)
Hg2—C221	2,062(1)	N114—C115	1,316(1)
Hg2—N114	2,848(1)	C112—F112	1,353(1)
Hg1—N224	2,870(1)	C116—F116	1,351(1)
C111—C112	1,370(1)	C115—F115	1,343(1)
C111—C116	1,354(1)	C113—F113	1,348(1)
Atome 1,2,3	Winkel	Atome 1,2,3	Winkel
C111—Hg1—C121	175,6(3)	N224—Hg1—C121	94,6(2)
C221—Hg2—C211	172,1(3)	N114—Hg2—C211	98,3(2)
N224—Hg1—C111	89,6(2)	N114—Hg2—C221	89,1(2)

Tabelle A3-1: Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von Ga(C₅F₄N)₃·EtCN·H₂O (**6**) und In(C₅F₄N)₃·2EtCN (**7**)

	(6)	(7)
Summenformel	C ₁₈ H ₇ N ₄ F ₁₂ OGa	C ₂₁ H ₁₀ N ₅ F ₁₂ In
Formelmass [g mol ⁻¹]	593,00	675,16
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II	
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator, λ = 71,073 pm)	
Messtemperatur [K]	150(2)	150(2)
Indexbereich h _{min/max}	-16 ≤ h ≤ 15	12 ≤ h ≤ 12
k _{min/max}	-11 ≤ k ≤ 11	-11 ≤ k ≤ 11
l _{min/max}	-26 ≤ l ≤ 25	-35 ≤ l ≤ 33
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°; ψ = 0° 0° ≤ ω ≤ 158°; ψ = 90° Δω = 2°	0° ≤ ω ≤ 180°; ψ = 0° 0° ≤ ω ≤ 94°; ψ = 0° Δω = 1°
	169 Bilder	274 Bilder
Belichtungszeit [min]	4	7
Detektorabstand [mm]	120	120
Messbereich 2θ [°]	1,9 – 54,8	1,9 – 54,8
gemessene Reflexe	30785	29497
unabhängige Reflexe	4830	5494
beobachtete Reflexe	3727	4362
R _{merg}	0,1456	0,0476
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [120, 121]	
Transmission T _{min/max}		0,7582/0,8963
Kristallgröße [mm]	0,1456	0,25 · 0,25 · 0,05
Form, Farbe	Quader, farblos	Platte, farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Zellparameter a/b/c [pm]	1245,6(7)/872,5(4)/2014,0(12)	988,0(1)/902,9(1)/2793,6(1)
β [°]	92,47(5)	97,17(1)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	2187,0(2)	2472,5(1)
Formeleinheiten	4	4
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1,801	1,814
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1,379	1,067
F(000)	1160	1312
Strukturlösung/-verfeinerung*	SHELXS-97 [123] und SHELXL-93 [124]	
Anzahl Parameter	336	355
R ₁ /wR ₂ [I > 2σ(I)]	0,0438/0,1023	0,0466/0,1263
R ₁ /wR ₂ (alle Daten)	0,0570/0,1130	0,0568/0,1317
S ₂ (alle Daten)	1,051	1,045
Δρ _{min/max} [e 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	-0,415/0,572	-1,194/3,683
Hinterlegungsnummer	CCDC-274915	CCDC-272521

$R_1 = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$, $wR_2 = [\sum w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w (|F_o|^2)^2]^{1/2}$, $S_2 = [\sum w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$, mit $w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0,0464 \cdot P)^2 + (0,9379 \cdot P)]$ für (**6**) und $w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0,0939 \cdot P)^2]$ für (**7**), jeweils mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. $F_c^* = k F_c [1 + 0,001 \cdot |F_c|^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$

* Die Protonen der Wassermoleküle in (**6**) wurden der Fourier-Karte entnommen und verfeinert. Die Protonen von EtCN in (**6**) und (**7**) wurden geometrisch berechnet.

Tabelle A3-2: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot \text{EtCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atome 1,2	Abstand	Atome 1,2	Abstand
Ga1—O51	2,219(11)	C13—N14	1,312(5)
Ga1—C11	1,994(19)	N14—C15	1,315(4)
Ga1—N41	2,270(7)	C12—F12	1,365(4)
Ga1—C31	1,999(17)	C16—F16	1,353(3)
Ga1—C21	1,995(3)	C13—F13	1,341(4)
C11—C16	1,385(4)	C15—F15	1,346(4)
C11—C12	1,375(4)	N41—C42	1,124(4)
C12—C13	1,3745(4)	C42—C43	1,468(5)
C15—C16	1,365(4)	C43—C44	1,499(6)
Atome 1,2,3	Winkel	Atome 1,2,3	Winkel
C11—Ga1—C21	121,1(1)	C11—Ga1—N41	90,1(1)
C21—Ga1—O51	92,2(1)	N41—Ga1—O51	177,4(1)
C31—Ga1—O51	88,0(1)	C21—Ga1—C31	122,5(1)
C31—Ga1—N41	89,6(1)	C11—Ga1—C31	116,4(1)

Tabelle A3-3: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot 2\text{EtCN}$

Atome 1,2	Abstand	Atome 1,2	Abstand
In1—C11	2,172(4)	C12—F12	1,346(6)
In1—C21	2,176(3)	C16—F16	1,341(6)
In1—C31	2,165(4)	C15—F15	1,357(8)
In1—N41	2,381(4)	C13—F13	1,359(7)
In1—N51	2,445(4)	N41—C42	1,133(6)
C11—C12	1,371(6)	N51—C52	1,142(5)
C11—C16	1,377(7)	C42—C43	1,496(8)
C12—C13	1,397(7)	C52—C53	1,455(5)
C15—C16	1,362(7)	C43—C44	1,469(9)
C13—N14	1,308(10)	C53—C54	1,502(7)
N14—C15	1,280(8)		
Atome 1,2,3	Winkel	Atome 1,2,3	Winkel
C11—In1—C31	120,5(1)	C21—In1—N51	88,2(1)
C21—In1—C31	121,2(1)	C31—In1—N51	86,1(1)
C11—In1—C21	117,6(1)	N41—In1—N51	176,0(1)
C11—In1—N41	95,1(1)		

Tabelle A4-1: Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ (**4**) und $\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ (**8**)

	(4)	(8)
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{N}_4\text{F}_{16}\text{Sn}$	$\text{C}_{15}\text{N}_3\text{F}_{12}\text{As}$
Formelmass [g mol ⁻¹]	718,93	525,10
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II	
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)	
Messtemperatur [K]	293(2)	170(2)
Indexbereich $h_{\text{min/max}}$	$-15 \leq h \leq 15$	$-14 \leq h \leq 14$
$k_{\text{min/max}}$	$-15 \leq k \leq 14$	$-16 \leq k \leq 16$
$l_{\text{min/max}}$	$-9 \leq l \leq 9$	$-18 \leq l \leq 18$
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\psi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 126^\circ$; $\psi = 90^\circ$	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\psi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\psi = 90^\circ$
	$\Delta\omega=2$ 153 Bilder	180 Bilder
Belichtungszeit [min]	4	5
Detektorabstand [mm]	120	100
Messbereich 2θ [°]	1,9 – 54,8	2,2-59,5
gemessene Reflexe	14180	32019
unabhängige Reflexe	1264	4641
beobachtete Reflexe	965	3669
R_{merg}	0,0367	0,0426
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [120, 121]	
Transmission $T_{\text{min/max}}$	0,7742/0,8749	0,4835/0,7332
Kristallgröße [mm]	0,2 · 0,05 · 0,05	0,2 · 0,2 · 0,15
Form, Farbe	Säule, farblos	Polyeder, farblos
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	P -4 2 ₁ c (Nr. 114)	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Zellparameter a/b/c [pm]	1222,7(1)/-/751,6(1)	1045,3(1)/1176,6(1)/1360,3(1)
β [°]		98,72(1)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	1123,5(2)	1653,7(2)
Formeleinheiten	2	4
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	2,125	2,109
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1,289	2,194
F(000)	2904	1008
Strukturlösung/-verfeinerung	SHELXS-97 [123] und SHELXL-93 [124]	SIR-92 [122] und SHELXS-97 [123]
Anzahl Parameter	94	281
R_1/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0307/0,838	0,0318/0,0710
R_1/wR_2 (alle Daten)	0,0412/0,890	0,0441/0,0750
S_2 (beob./alle Daten)	1,073	1,047
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [e 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	-0,415/0,532	-0,655/0,513
Hinterlegungsnummer	CCDC-272519	CCDC-275841

$R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$, $wR_2 = [\Sigma w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma w (|F_o|^2)^2]^{1/2}$, $S_2 = [\Sigma w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$ mit $w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0,0579 \cdot P)^2 + (0,1387 \cdot P)]$ für (**4**) und $w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0,0359 \cdot P)^2 + (0,9123 \cdot P)]$ für (**8**), jeweils mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. $F_c^* = k F_c [1 + 0,001 \cdot |F_c|^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$

Tabelle A4-2: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$

Atome 1,2	Abstand	Atome 1,2	Abstand
Sn1—C1 (4x)	2,155(1)	N4—C5	1,295(1)
C1—C2	1,366(1)	C2—F2	1,339(1)
C1—C6	1,353(1)	C3—F3	1,328(1)
C5—C6	1,393(1)	C5—F5	1,325(1)
C2—C3	1,375(1)	C6—F6	1,332(1)
C3—N4	1,311(1)		
Atome 1,2,3	Winkel		
C1—Sn1—C1 (2x)	106,5(2)		
C1—Sn1—C1 (4x)	111,0(1)		

Tabelle A4-3: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{As}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$

Atome 1,2	Abstand	Atome 1,2	Abstand
As1—C11	1,974(1)	C12—F12	1,344(2)
As1—C21	1,958(2)	C16—F16	1,334(2)
As1—C31	1,980(2)	C13—F13	1,335(2)
C11—C12	1,380(3)	C15—F15	1,336(2)
C11—C16	1,383(3)	C13—N14	1,311(3)
C12—C13	1,378(3)	N14—C15	1,310(3)
C15—C16	1,382(3)		
Atome 1,2,3	Winkel		
C11—As1—C21	103,5(1)		
C21—As1—C31	101,9(1)		
C11—As1—C31	91,2(1)		

Tabelle A5-1: Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (**9**) und $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (**10**)

	(9)	(10)
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{F}_8\text{N}_2\text{Se}$	$\text{C}_{10}\text{F}_8\text{N}_2\text{Te}$
Formelmass [g mol ⁻¹]	379,08	427,72
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II	
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)	
Messtemperatur [K]	170(2)	120(2)
Indexbereich $h_{\text{min/max}}$	$-26 \leq h \leq 26$	$-31 \leq h \leq 32$
$k_{\text{min/max}}$	$-8 \leq k \leq 9$	$-7 \leq k \leq 6$
$l_{\text{min/max}}$	$-19 \leq l \leq 20$	$-20 \leq l \leq 20$
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\psi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 160^\circ$; $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\psi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 62^\circ$; $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$
	170 Bilder	121 Bilder
Belichtungszeit [min]	5	8
Detektorabstand [mm]	120	120
Messbereich 2θ [°]	1,9 – 54,8	1,9 – 54,8
gemessene Reflexe	32426	22330
unabhängige Reflexe	5042	5189
beobachtete Reflexe	3745	3752
R_{merg}	0,0748	0,0436
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [120, 121]	
Transmission $T_{\text{min/max}}$	0,3345/0,7046	0,4727/0,7847
Form, Farbe	Säule, farblose	Säule, farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Zellparameter $a/b/c$ [pm]	2074,6(2)/732,0(1)/1557,1(2)	2548,7(3)/590,8(1)/1602,4(1)
β [°]	107,13(1)	104,56(1)
Zellvolumen [10^6 pm ³]	2259,8(4)	2335,6(4)
Formeleinheiten	8	8
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	2,228	2,433
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3,425	2,646
F(000)	1440	1584
Strukturlösung/-verfeinerung	SIR-92 [122] und SHELX-97 [123]	
Anzahl Parameter	380	380
R_1/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0340/0,0813	0,0361/0,0854
R_1/wR_2 (alle Daten)	0,0489/0,0863	0,0565/0,0968
S_2 (alle Daten)	1,003	1,041
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [$e \cdot 10^{-6}$ pm ⁻³]	-0,582/0,800	-0,804/0,939
Hinterlegungsnummer	CCDC-283849	CCDC-283850

$R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$, $wR_2 = [\Sigma w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma w (|F_o|^2)^2]^{1/2}$, $S_2 = [\Sigma w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$, mit $w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0.0478 \cdot P)^2]$ für (**9**) und $w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0.0564 \cdot P)^2 + 0.3578 \cdot P]$ für (**10**), jeweils mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$.

$$F_c^* = k F_c [1 + 0,001 \cdot |F_c|^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$$

Tabelle A5-2: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$

Atome 1,2	Abstand	Atome 1,2	Abstand
Se1—C111	1,916(1)	Se2—F222	3,132(1)
Se1—C121	1,920(1)	Se2—F226	3,085(1)
Se1—N114'	3,217(1)	C111—C116	1,387(1)
Se2—C211	1,913(1)	C111—C112	1,387(1)
Se2—C221	1,920(1)	C115—C116	1,367(1)
Se2—N224'	3,145(1)	C112—C113	1,375(1)
Se1—F116	3,086(1)	N114—C115	1,320(1)
Se1—F112	3,165(1)	C113—N114	1,317(1)
Se1—F122	3,115(1)	C116—F116	1,336(1)
Se1—F126	3,115(1)	C112—F112	1,337(1)
Se2—F216	3,110(1)	C113—F113	1,331(1)
Se2—F212	3,117(1)	C115—F115	1,335(1)
Atome 1,2,3	Winkel	Atome 1,2,3	Winkel
C111—Se1—C121	96,1(1)	C211—Se2—C221	95,4(1)
N114'—Se1—C121	74,6(1)	C211—Se2—N224'	81,6(1)
C111—Se1—N114'	170,7(1)	C221—Se2—N224'	171,9(1)

Tabelle A5-3: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$

Atome 1,2	Abstand	Atome 1,2	Abstand
Te1—C111	2,131(5)	Te2—F222	3,273(3)
Te1—C121	2,110(6)	Te2—F226	3,276(3)
Te1—N114'	3,278(5)	C111—C116	1,391(7)
Te2—C211	2,120(4)	C115—C116	1,367(7)
Te2—C221	2,126(5)	N114—C115	1,316(6)
Te2—N224'	3,123(5)	C113—N114	1,310(7)
Te1—F116	3,256(3)	C112—C113	1,380(7)
Te1—F112	3,276(3)	C116—F116	1,350(5)
Te1—F115	4,206(3)	C112—F112	1,346(6)
Te1—F113	3,736(3)	C113—F113	1,340(5)
Te2—F212	3,274(3)	C115—F115	1,347(6)
Te2—F216	3,237(3)		
Atome 1,2,3	Winkel	Atome 1,2,3	Winkel
C111—Te1—C121	90,8(2)	C211—Te2—N224'	76,6(1)
C211—Te2—C221	91,7(2)	C111—Te1—N114'	162,7(1)
N114'—Te1—C121	72,7(1)	C221—Te2—N224'	167,3(1)

Tabelle A6-1: Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$ (**11**) und $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$ (**12**)

	(11)	(12)
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{OF}_8\text{SSe}$	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{OF}_8\text{STe}$
Formelmass [g mol ⁻¹]	457,21	505,85
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II	
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)	
Messtemperatur [K]	150(2)	150(2)
Indexbereich $h_{\text{min/max}}$	$-12 \leq h \leq 12$	$-13 \leq h \leq 13$
$k_{\text{min/max}}$	$-22 \leq k \leq 22$	$-24 \leq k \leq 24$
$l_{\text{min/max}}$	$-11 \leq l \leq 11$	$-12 \leq l \leq 12$
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\psi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 96^\circ$; $\psi = 90^\circ$	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\psi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\psi = 90^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\psi = 135^\circ$
	$\Delta\omega = 2^\circ$	$\Delta\omega = 2^\circ$
	138 Bilder	270 Bilder
Belichtungszeit [min]	5	3
Detektorabstand [mm]	120	100
Messbereich 2θ [°]	1,9 – 54,8	2,2 – 59,5
gemessene Reflexe	16540	35962
unabhängige Reflexe	3411	4449
beobachtete Reflexe	2825	3235
R_{merg}	0,0355	0,0808
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [120, 121]	
Transmission $T_{\text{min/max}}$	0,4068/0,7388	0,2663/0,7105
Form, Farbe	Polyeder, farblos	Quader, farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Zellparameter $a/b/c$ [pm]	958,6(1)/1794,5(2)/898,3(2)	969,1(1)/1778,3(2)/928,2(1)
β [°]	96,35(1)	98,52(1)
Zellvolumen [10^6 pm ³]	1535,8(3)	1581,9(3)
Formeleinheiten	4	4
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1,977	2,123
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2,674	2,103
F(000)	888	960
Strukturlösung/-verfeinerung	SIR-92 [122] und SHELX-97 [123]	
Anzahl Parameter	228	251
R_1/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0376/0,0897	0,0419/0,1069
R_1/wR_2 (alle Daten)	0,0472/0,0942	0,0571/0,1124
S_2 (alle Daten)	1,065	1,026
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [$e \cdot 10^{-6}$ pm ⁻³]	-0,444/0,475	-0,864/1,057
Hinterlegungsnummer	CCDC283851	CCDC-283852

$R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$, $wR_2 = [\Sigma w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma w (|F_o|^2)^2]^{1/2}$, $S_2 = [\Sigma w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$, mit $w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0.0427 \cdot P)^2 + 2.0475 \cdot P]$ für (**11**) und $w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0.0679 \cdot P)^2 + 0.4147 \cdot P]$ für (**12**), jeweils mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$.

$$F_c^* = k F_c [1 + 0,001 \cdot |F_c|^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$$

Tabelle A6-2: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$

Atome 1,2	Abstand	Atome 1,2	Abstand
Se1—C11	1,931(3)	N14—C15	1,304(1)
Se1—C21	1,932(1)	C15—C16	1,364(2)
Se1—O1	2,898(2)	C11—C16	1,379(2)
Se1—O1'	2,886(4)	S1—O1	1,497(2)
C11—C12	1,384(1)	S1—C2	1,745(2)
C12—C13	1,379(2)	S1—C1	1,731(1)
C13—N14	1,306(2)		
Atome 1,2,3	Winkel	Atome 1,2,3	Winkel
C11—Se1—C21	92,1(4)	Se1—O1—S1	103,4(4)
O1—Se1—O1'	114,7(3)	Se1—O1—S1	127,8(6)
C11—Se1—O1	76,3(3)	O1—S1—C2	107,0(6)
C21—Se1—O1'	76,6(3)	O1—S1—C1	108,6(4)
C21—Se1—O1	168,2(3)	C1—S1—C2	96,0(3)
C11—Se1—O1'	168,0(5)		

Tabelle A6-3: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$

Atome 1,2	Abstand	Atome 1,2	Abstand
Te1—C11	2,136(4)	C12—C13	1,363(6)
Te1—C21	2,132(4)	C11—C12	1,386(5)
Te1—O1	2,848(3)	C12—F12	1,338(5)
Te1—O1'	2,850(3)	C13—F15	3,444(6)
C11—C16	1,386(6)	S1—O1	1,516(3)
C15—C16	1,378(6)	S1—C1	1,782(6)
N14—C15	1,306(6)	S1—C2	1,783(7)
C13—N14	1,327(7)		
Atome 1,2,3	Winkel	Atome 1,2,3	Winkel
C11—Te1—C21	86,8(11)	Te1—O1—S1	124,0(10)
O1—Te1—O1'	118,3(8)	Te1—O1'—S1	106,4(11)
C11—Te1—O1	79,0(10)	O1—S1—C1	106,5(12)
C21—Te1—O1'	75,7(10)	O1—S1—C2	106,7(12)
C21—Te1—O1	165,2(10)	C1—S1—C2	96,9(13)
C11—Te1—O1'	162,5(10)		

Tabelle A7-1: Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{TMTU}$ (**13**)

$\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{TMTU}$	
Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{F}_8\text{STe}$
Formelmass [g mol ⁻¹]	559,95
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messtemperatur [K]	170(2)
Indexbereich $h_{\text{min/max}}$	$-13 \leq h \leq 12$
$k_{\text{min/max}}$	$-25 \leq k \leq 26$
$l_{\text{min/max}}$	$-11 \leq l \leq 10$
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\psi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 50^\circ$; $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 1^\circ$ 230 Bilder
Belichtungszeit [min]	3
Detektorabstand [mm]	120
Messbereich 2θ [°]	1,9 – 54,8
gemessene Reflexe	19191
unabhängige Reflexe	4224
beobachtete Reflexe	3992
R_{merg}	0,0296
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [120, 121]
Transmission $T_{\text{min/max}}$	0,5289/0,8513
Form, Farbe	Quader, farblos
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Zellparameter $a/b/c$ [pm]	1062,5(1)/2031,9(1)/901,5(1)
β [°]	90,59(1)
Zellvolumen [10^6 pm ³]	1946,1(2)
Formeleinheiten	4
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1,911
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1,719
F(000)	1080
Strukturlösung/-verfeinerung	SIR-92 [122] und SHELX-97 [123]
Anzahl Parameter	311
R_1/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0195/0,0485
R_1/wR_2 (alle Daten)	0,0211/0,0495
S_2 (alle Daten)	1,071
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [$e \cdot 10^{-6}$ pm ⁻³]	-0,586/0,473
Hinterlegungsnummer	CCDC-283854

$R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$, $wR_2 = [\Sigma w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma w (|F_o|^2)^2]^{1/2}$, $S_2 = [\Sigma w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$, mit $w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0.0233 \cdot P)^2 + 1.1399 \cdot P]$, wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$.

$F_c^* = k F_c [1 + 0,001 \cdot |F_c|^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$.

Tabelle A7-2: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{TMTU}$

Atome 1,2	Abstand	Atome 1,2	Abstand
Te1—C11	2,156(2)	C16—F16	1,341(3)
Te1—C21	2,152(2)	C15—F15	1,342(3)
Te1—S31	3,174(5)	C13—F13	1,339(2)
Te1—S31'	3,150(5)	C3—S31	1,710(2)
C11—C12	1,379(3)	C3—N5	1,345(2)
C11—C16	1,375(3)	C3—N4	1,344(2)
C12—C13	1,378(3)	N5—C52	1,453(3)
C15—C16	1,384(3)	N5—C51	1,464(4)
C13—N14	1,307(3)	N4—C41	1,457(3)
N14—C15	1,297(3)	N4—C42	1,466(3)
C12—F12	1,344(3)		
Atome 1,2,3	Winkel	Atome 1,2,3	Winkel
C11—Te1—C21	87,68(6)	Te1—S31—C3	112,0(1)
C11—Te1—S31	84,77(5)	Te1—S31—C3	99,7(1)
S31—Te1—S31'	108,09(1)	C41—N4—C42	113,6(1)
C21—Te1—S31'	79,36(4)	N4—C3—N5	117,2(1)
C11—Te1—S31'	166,73(5)	C51—N5—C52	113,8(2)
C21—Te1—S31	172,31(4)		

Kurzzusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Untersuchungen zum oxidativen Verhalten von Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen, AgR_f ($\text{R}_f = \text{C}_5\text{F}_4\text{N}$, C_2F_3 , C_2F_5 , $n\text{-C}_3\text{F}_7$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$), gegenüber Elementen der Gruppen 12-16. Die dabei entstehenden Perfluororganylelement-Verbindungen, $\text{E}(\text{R}_f)_n$, sowie die hierfür aus den entsprechenden Silanen $(\text{CH}_3)_3\text{SiR}_f$ und Silber(I)fluorid synthetisierten AgR_f -Verbindungen sollen isoliert und möglichst röntgenographisch charakterisiert werden.

AgC_2F_5 - und $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ -Derivate konnten erstmalig als $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ (**1**) bzw. $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]$ (**2**) isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden. AgC_2F_3 konnte ebenfalls erstmalig dargestellt, ^{19}F -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert werden. Die Umsalzung von AgC_6F_5 mit $[\text{PNP}]\text{Cl}$ lieferte anstelle des erhofften $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ lediglich das Fluor-freie Argentat $[\text{PNP}]_2[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]$ (**3**), welches röntgenographisch charakterisiert werden konnte. Wie bei allen bisher in der Literatur strukturell beschriebenen Perfluororganylsilber(I)-Verbindungen, sind auch hier die Ag-Atome in den Anionen von (**1**) und (**2**) nahezu linear mit charakteristischen Ag-C-Abständen koordiniert.

Die Umsetzungen von AgR_f ($\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5$, $n\text{-C}_3\text{F}_7$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$) mit elementarem Zinn lieferten anstelle der erhofften homoleptischen Zinn(IV)-Verbindungen neuartige Verbindungen, für die die Zusammensetzung „ $\text{AgSn}^{\text{II}}(\text{R}_f)_3$ “ oder „ $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{Sn}^{\text{II}}(\text{R}_f)_3)_2]$ “ postuliert werden kann. Für $\text{R}_f = \text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ konnte die entsprechende Zwischenstufe durch Pyrolyse in das $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ (**4**) überführt werden.

Folgereaktionen von „ $\text{AgSn}^{\text{II}}(\text{R}_f)_3$ “ ($\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$) mit Hg führten zu $\text{Hg}[\text{Sn}(\text{R}_f)_3]_2$, welche ^{19}F -, ^{199}Hg - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden konnten.

Durch weitere Umsetzungen von $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ mit Elementen der Gruppen 12-16 konnten folgende 4-Tetrafluorpyridylelement-Verbindungen dargestellt und größten Teils weitgehend charakterisiert werden: $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (**5**), $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot \text{EtCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**), $\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot 2 \text{EtCN}$ (**7**), $\text{E}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ ($\text{E} = \text{As}$ (**8**), Sb , Bi), $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (**9**), $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (**10**), $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$ (**11**), $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$ (**12**) und $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{TMTU}$ (**13**).

Die Molekülstrukturen von (**4–13**) werden beschrieben und mit denen literaturbekannter C_6F_5 -Homologen verglichen. Der Einfluss des elektronegativeren $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Liganden sowie dessen „freien“ Koordinationsstelle am N-Atom auf die Bindungsverhältnisse und die Stabilität dieser Verbindungen wird diskutiert.

Abstract

The present dissertation deals with investigations on the oxidative properties of perfluoroorgano silver compounds, AgR_f ($R_f = \text{C}_5\text{F}_4\text{N}$, C_2F_3 , C_2F_5 , $n\text{-C}_3\text{F}_7$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$), towards elements of groups 12-16. The expected perfluoroorgano element compounds, $\text{E}(\text{R}_f)_n$, and the corresponding silver derivatives prepared from $(\text{CH}_3)_3\text{SiR}_f$ and AgF should be isolated and, if possible, studied by XRD methods.

AgC_2F_5 and $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ derivatives were isolated for the first time as $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ (**1**) and $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]$ (**2**) and their structures elucidated by X-ray structure determinations. AgC_2F_3 was prepared for the first time and characterized by NMR spectroscopic and mass spectrometric means. The reaction of AgC_6F_5 and $[\text{PNP}]\text{Cl}$ led to the fluorine-free argentate, $[\text{PNP}][\text{Ag}_2\text{Cl}_4]$ (X-ray structure) and not to the expected salt, $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$. As in all structures of perfluoroorgano silver compounds described so far, silver atoms in the anions $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ and $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2]^-$ are nearly linear co-ordinated with characteristic Ag-C bond lengths.

Reactions of AgR_f ($R_f = \text{C}_2\text{F}_5$, $n\text{-C}_3\text{F}_7$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$) with elemental tin yielded instead of the expected homoleptic tin(IV) compounds, novel derivatives of the postulated composition „ $\text{AgSn}^{\text{II}}(\text{R}_f)_3$ “ or „ $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{Sn}^{\text{II}}(\text{R}_f)_3)_2]$ “. With $R_f = \text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ this intermediate was converted into $\text{Sn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_4$ (**4**) via pyrolysis.

Consecutive reactions of „ $\text{AgSn}^{\text{II}}(\text{R}_f)_3$ “ ($R_f = \text{C}_2\text{F}_5$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$) with Hg gave $\text{Hg}[\text{Sn}(\text{R}_f)_3]_2$ which was characterized definitely by ^{19}F , ^{199}Hg and ^{119}Sn NMR spectroscopic means.

Further reactions of $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ with elements of groups 12-16 yielded the following 4-tetrafluoropyridyl element compounds which were extensively characterized:

$\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (**5**), $\text{Ga}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot \text{EtCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**), $\text{In}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3 \cdot 2 \text{EtCN}$ (**7**), $\text{E}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_3$ ($\text{E} = \text{As}$ (**8**), Sb , Bi), $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (**9**), $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (**10**), $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$ (**11**), $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{DMSO}$ (**12**) and $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2 \cdot \text{TMTU}$ (**13**).

The molecular structures of (**4–13**) are described and compared with those of the homologue C_6F_5 derivatives known from the literature. The influence of the more electronegative $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ ligand as well as its “free” coordination site at the N-atom on the bonding situation and the stability of these compounds is discussed.

Erklärung

“Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt habe, die benutzen Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. D. Naumann betreut worden.“

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

- W. Tyrra, S. Aboukacem, I. Pantenburg, “Silver compounds in synthetic chemistry. Part 3. 4-Tetrafluoropyridyl silver(I), $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ - A reagent for redox transmetallations with group 12-14 elements” J. Organomet. Chem. **691** (2006) 514.
- W. Tyrra, S. Aboukacem, B. Hoge, W. Wiebe, I. Pantenburg, “Silver compounds in synthetic chemistry, Part 4. 4-Tetrafluoropyridyl silver(I), $\text{AgC}_5\text{F}_4\text{N}$ in redox transmetallations – possibilities and limitations in reactions with group 15 elements“ J. Fluorine Chem. **127** (2006) 213.
- S. Aboukacem, W. Tyrra, I. Pantenburg, “Crystal structure analyses of bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium bis(pentafluoroethyl)argentate, $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3][\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ and bis[bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium]tetrachlorodiargentate, $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3]_2[\text{ClAg}(\mu\text{-Cl})_2\text{AgCl}]$ ” J. Chem. Crystallogr. **36** (2006) 141.

Said Aboukacem

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Said Aboulkacem
Anschrift August von Willich Str. 105, 50827 Köln
Geburtsdatum 7.3.1962
Geburtsort Tagadirt-Iouzioua (Marokko)
Staatsangehörigkeit deutsch
Familienstand verheiratet (seit 1998)
eine Tochter (3 Jahre alt)

Schule

1970-1976 Grundschule in Marrakech (Marokko)
1977-1983 Gymnasium in Marrakech (Marokko)
Abschluss: allgemeine Hochschulreife Ausland

Studium

1983-1988 Physik/Chemie-Grundstudium an der Universität Cady Ayad
Marrakech (Marokko)
09/1990-03/1991 Deutschkurs an der Universität zu Köln
04/1991 Immatrikulation im Fach Chemie an der Universität zu Köln
02/1997 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
02/2002 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
03/2002-10/2002 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln
10/2002-12/2006 Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln