

**Experimentelle und theoretische Untersuchungen
zu Diorgano-Xenon(II)-Verbindungen**

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Harald Bock

aus Köln

2004

Berichterstatter: Prof. Dr. D. Naumann

Prof. Dr. G. Meyer

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 16.07.2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2000 bis Mai 2003 am Lehrstuhl II des Institutes für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. D. Naumann

angefertigt, dem ich für die interessante Themenstellung, die großzügige Unterstützung, wissenschaftliche Betreuung und stetige Förderung dieser Arbeit herzlich danke.

Herrn Prof. Dr. G. Meyer

danke ich für die Übernahme des Korreferates,

Herrn Prof. Dr. U. K. Deiters

für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein besonderer Dank für eine erfolgreiche Kooperation gilt

den Herren Prof. Dr. U. Ruschewitz und Dr. D. Hinz-Hübner (Struktur von Bis(pentafluorphenyl)xenon),

Herrn Dipl.-Chem. H. Scherer (NMR-Spektroskopie),

den Herren Dr. I. Pantenburg und Dipl.-Chem. F. Schulz (Einkristalldiffraktometrie),

den Herren Dr. L. Packschies und Dr. S. Wonzak (Zentrum für angewandte Informatik, Regionales Rechenzentrum der Universität zu Köln).

Außerdem gilt mein Dank den Herren Dipl.-Chem. J. Mehrabani, Dipl.-Chem. Th. Roesberg und Dipl.-Chem. H. Schmidt für das freundschaftliche und kreative Arbeitsklima, sowie

Herrn Dr. W. Tyrra für zahlreiche Diskussionen und Anregungen.

Frau A. Baum, Frau D. Naumann und Herrn Dr. K. Glinka, sowie allen Angehörigen des Arbeitskreises, die auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich herzlich.

Für meine Frau Carola,
meine Tochter Anina,
meine Eltern
und meine Familie

*„Ein neues Problem zu entdecken ist genauso wichtig,
wie die Lösung für ein Altes zu finden.“*

Thomas De Quincey
(1785 - 1859)

INHALTSVERZEICHNIS

1.0.0.0	Einleitung und Problemstellung	1
1.1.0.0	Historische Entwicklung der Edelgaschemie	1
1.2.0.0	Entwicklungen der Xenon-Kohlenstoffchemie	3
1.2.1.0	Synthese von Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen aus Umsetzungen mit XeF ₂	3
1.2.2.0	Reaktionen von Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen unter Erhalt der Xe-C-Bindung	6
2.0.0.0	Diskussion der Ergebnisse	9
2.1.0.0	Kristall- und Molekülstruktur von Bis(pentafluorphenyl)xenon	9
2.2.0.0	Fluorid-initiierte Reaktionen von XeF ₂ mit Silanen des Typs (CH ₃) ₃ SiAr _F	14
2.2.1.0	Darstellung von Bis(tetrafluorphenyl)xenon und (Tetrafluorphenyl)xenonfluoriden	18
2.2.2.0	Darstellung von Bis(2,4,6-trifluorphenyl)xenon und (2,4,6-Trifluorphenyl)xenonfluorid	24
2.2.3.0	Darstellung von Bis(2,6-difluorphenyl)xenon und (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid	27
2.2.4.0	Reaktionen von Xenondifluorid mit Trimethyl(4-fluorphenyl)silan	29
2.2.5.0	Reaktionen von XeF ₂ mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol)	30
2.2.6.0	Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Daten der Xenon-Verbindungen vom Typ Xe(Ar _F) ₂ und (Ar _F)XeF	34
2.3.0.0	Versuche zur Darstellung von Phenylxenon-Verbindungen	36
2.3.1.0	Reaktionen von XeF ₂ mit R ₃ SiC ₆ H ₅ (R=CH ₃ , <i>i</i> Pr)	37
2.3.2.0	Reaktionen von XeF ₂ mit LiC ₆ H ₅	38
2.3.3.0	Reaktionen von XeF ₂ mit F ₃ SiC ₆ H ₅	39
2.3.4.0	Reaktionen von XeF ₂ mit F ₃ SiC ₆ H ₅ / [(CH ₃) ₄ N]F	41
2.4.0.0	Versuche zur Synthese von Arylsilicaten	45
2.4.1.0	Umsetzungen von [(CH ₃) ₄ N]F mit Trimethylpentafluorphenylsilan	46
2.4.2.0	Umsetzungen von [(CH ₃) ₄ N]F mit Trimethyl(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)silan	47
2.4.3.0	Umsetzungen von [(CH ₃) ₄ N]F mit Trimethyl(2,6-difluorphenyl)- und Tri(<i>iso</i> -propyl)(2,6-difluorphenyl)silan	49
2.4.4.0	Umsetzungen von [(CH ₃) ₄ N]F mit Trimethylphenylsilan und Tri(<i>iso</i> -propyl)phenylsilan	51
2.5.0.0	Darstellung von 2,6-Difluorphenylxenon-Verbindungen	52
2.5.1.0	Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid	53
2.5.1.1	NMR-Spektren von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid	57
2.5.1.2	Massenspektren von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid	63
2.5.1.3	Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid	63
2.5.1.3.1	Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Wasser	64
2.5.1.3.2	Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Quecksilber	64
2.5.1.3.3	Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Pentafluoriodbenzol	65
2.5.1.3.4	Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Kaliumbromid	65

2.5.2.0	Umsetzungen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Silanen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{SiR}$	66
2.5.2.1	Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenontrifluormethansulfonat	67
2.5.2.2	Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenontrifluoracetat	68
2.5.2.3	Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonchlorid	70
2.5.2.4	Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonbromid	72
2.5.2.5	Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$	76
2.5.2.5.1	Vergleichende Diskussion NMR-spektroskopischer Daten der (2,6-Difluorphenyl)xenonhalogenide	78
2.5.2.6	Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenoncyanid	80
2.5.2.7	Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonisocyanat	82
2.5.2.8	Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonazid	85
2.5.2.9	Darstellung von (Pentafluorphenyl)(2,6-difluorphenyl)xenon	88
2.5.2.10	Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol)	97
2.5.2.11	Darstellung von (2,3,5,6-Tetrafluorphenyl)(2,6-difluorphenyl)xenon	99
2.5.2.12	Darstellung von Bis(2,6-Difluorphenyl)xenon	100
2.5.2.13	Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Trimethyltrifluormethylsilan	102
2.5.3.0	Versuche zur Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)phenylxenon	106
2.6.0.0	Quantenmechanische Rechnungen zu Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen	110
2.6.1.0	Einleitung	110
2.6.2.0	Wahl der Methodik	111
2.6.2.1	Rechenmethode	111
2.6.2.2	Basissatz	112
2.6.2.3	Zielsetzung	113
2.6.3.0	Diskussion der theoretischen Ergebnisse	115
2.6.3.1	Quantenmechanische Berechnungen zu Xenon-Verbindungen des Typs $\text{Xe}(\text{Ar})_2$	115
2.6.3.2	Quantenmechanische Berechnungen zu Phenyl-Xenon-Verbindungen	117
2.6.3.3	Quantenmechanische Berechnungen zu Xenon-Verbindungen des Typs $(\text{Ar}_F)\text{XeF}$	119
2.6.3.4	Quantenmechanische Berechnungen zu Xenon-Verbindungen des Typs $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeR}$	121
2.7.0.0	Elektronenlokalisationsfunktion von Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen	125
2.7.1.0	Zielsetzung	125
2.7.2.0	Diskussion der theoretischen Ergebnisse	129
2.7.2.1	Analyse der Elektronenlokalisationsfunktion von Xenon-Verbindungen des Typs $\text{Xe}(\text{Ar})_2$	129
2.7.2.2	Analyse der Elektronenlokalisationsfunktion von Xenon-Verbindungen des Typs ArXeF	133
2.7.2.3	Analyse der Elektronenlokalisationsfunktion von Xenon-Verbindungen des Typs $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeR}$	135
2.7.2.4	Korrelation der Xenon-Elektronendichte mit ^{129}Xe -NMR-spektroskopischen Daten	138
3.0.0.0	Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	140

4.0.0.0	Analysemethoden und -geräte, Computerprogramme	142
5.0.0.0	Beschreibung der Versuche	145
5.1.0.0	Kristall- und Molekülstruktur von Bis(pentafluorphenyl)xenon	145
5.2.0.0	Fluorid-initiierte Reaktionen von XeF ₂ mit Silanen des Typs (CH ₃) ₃ SiAr	146
5.2.1.0	Darstellung von Bis(tetrafluorphenyl)xenon und Tetrafluorphenylxenonfluoriden	147
5.2.2.0	Darstellung von Bis(2,4,6-trifluorphenyl)xenon und (2,4,6-Trifluorphenyl)xenonfluorid	160
5.2.3.0	Darstellung von Bis(2,6-difluorphenyl)xenon und (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid	163
5.2.4.0	Reaktionen von Xenondifluorid mit Trimethyl(4-fluorphenyl)silan	166
5.2.5.0	Reaktionen von XeF ₂ mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol)	167
5.3.0.0	Versuche zur Darstellung von Phenylxenon-Verbindungen	175
5.3.1.0	Reaktionen von XeF ₂ mit R ₃ SiC ₆ H ₅ (R=CH ₃ , <i>i</i> Pr)	175
5.3.2.0	Reaktionen von XeF ₂ mit LiC ₆ H ₅	176
5.3.3.0	Reaktionen von XeF ₂ mit F ₃ SiC ₆ H ₅	178
5.3.4.0	Reaktionen von XeF ₂ mit F ₃ SiC ₆ H ₅ / [(CH ₃) ₄ N]F	180
5.4.0.0	Versuche zur Synthese von Arylsilicaten	182
5.4.1.0	Umsetzungen von [(CH ₃) ₄ N]F mit Trimethylpentafluorphenylsilan	182
5.4.2.0	Umsetzungen von [(CH ₃) ₄ N]F mit Trimethyl(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)silan	184
5.4.3.0	Umsetzungen von [(CH ₃) ₄ N]F mit Trimethyl(2,6-difluorphenyl)- und Tri(<i>iso</i> -propyl)(2,6-difluorphenyl)silan	185
5.4.4.0	Umsetzungen von [(CH ₃) ₄ N]F mit Trimethylphenylsilan und Tri(<i>iso</i> -propyl)phenylsilan	188
5.5.0.0	Reaktionen von Arylxenonkationen mit Halogeniden	189
5.5.1.0	Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid	189
5.5.1.1	NMR-Spektren von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid	192
5.5.1.2	Massenspektren von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid	197
5.5.1.3	Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid	199
5.5.1.3.1	Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Wasser	199
5.5.1.3.2	Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Quecksilber	200
5.5.1.3.3	Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Pentafluoriodbenzol	201
5.5.1.3.4	Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Kaliumbromid	202
5.5.2.0	Umsetzung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Silanen des Typs (CH ₃) ₃ SiR	203
5.5.2.1	Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenontrifluormethansulfonat	203
5.5.2.2	Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenontrifluoracetat	204
5.5.2.3	Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonchlorid	208
5.5.2.4	Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonbromid	211
5.5.2.5	Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit (CH ₃) ₃ SiI	215
5.5.2.6	Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenoncyanid	216
5.5.2.7	Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonisocyanat	218

5.5.2.8	Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonazid	221
5.5.2.9	Darstellung von (Pentafluorphenyl)(2,6-difluorphenyl)xenon	223
5.5.2.10	Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol)	229
5.5.2.11	Darstellung von (2,3,5,6-Tetrafluorphenyl)(2,6-difluorphenyl)xenon	232
5.5.2.12	Darstellung von Bis(2,6-Difluorphenyl)xenon	234
5.5.2.13	Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Trimethyltrifluormethylsilan	236
5.5.3.0	Versuche zur Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)phenylxenon	240
6.0.0.0	Zusammenfassung der Ergebnisse	243
7.0.0.0	Literaturverzeichnis	253
Anhang A:	Daten zur Strukturbestimmung von Xe(C₆F₅)₂	258
Anhang B:	Daten zur Strukturbestimmung von Tetramethylammonium-2,3,5,6-tetrafluorobenzoat	260
Anhang C:	Daten zur Strukturbestimmung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol)	264
Anhang D:	cc-pVTZ-Basissätze	268
Anhang E:	Berechnete Strukturen (B3LYP/cc-pVTZ) ausgewählter (2,6-Difluorphenyl)xenon-Verbindungen	271

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

Hz	Hertz
ppm	parts per million
J	Kopplungskonstante
δ	chemische Verschiebung
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
dez	Dezett
m	Multiplett
b	breit
o	ortho-Position
m	meta-Position
p	para-Position
Me	Methyl-Gruppe
Et	Ethyl-Gruppe
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl-Gruppe
Ar _F	Fluor-substituierte Phenyl-Gruppe
AN	Acetonitril
Aceton-d ₆	perdeuteriertes Aceton
Benzol-d ₆	perdeuteriertes Benzol
Dichlormethan-d ₂	perdeuteriertes Dichlormethan
Diglyme	Diethylenglykoldimethylether
DMF	Dimethylformamid
PN	Propionitril
THF	Tetrahydrofuran
CIDNP	Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization
EI	Elektronenstoßionisation
DFT	Dichtefunktionaltheorie
MP	<i>Møller-Plesset</i>
ELF	electron localization function
HF	Hartree-Fock
ECP	effective core potential

1.0.0.0 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1.1.0.0 Historische Entwicklung der Edelgaschemie

Kurz nach der Isolation des Argons durch LORD RAYLEIGH^[1] erfolgten 1894 die ersten, erfolglosen Versuche der Synthese einer Argonverbindung durch H. MOISSAN^[2] und 1895 einer Heliumverbindung durch M. BERTHELOT.^[3] Obwohl G. ODDO^[4] bereits 1902 postulierte, daß die höheren Homologen der Edelgase, Krypton und Xenon, eine größere Bindungstendenz als die Leichtereren aufweisen sollten, konnten aufgrund ihrer geringen Verfügbarkeit die ersten Syntheseveruche erst 30 Jahre später durchgeführt werden. 1932 untersuchten A. V. ANTROPOFF^[5] die Umsetzungen von Krypton mit Chlor und Brom, sowie O. RUFF und W. MENZEL^[6] die von Krypton mit Fluor, ohne daß die Bildung einer Krypton-Halogen-Verbindung beobachtet werden konnte. Die zeitgleich von D. M. YOST und A. L. KAYE^[7] durchgeführten Untersuchungen, die von L. PAULING^[8] vorhergesagten Xenonfluoride nachzuweisen, scheiterten aufgrund falsch gewählter Reaktionsbedingungen. Die durch weitere erfolglose Versuche^[9] manifestierte Ansicht über die Inertheit der Edelgase wurde gestützt durch die Arbeiten zur Valenzelektronentheorie von W. KOSSEL^[10] und zur Oktettregel von G. N. LEWIS^[11].

Erst 1962 widerlegte N. BARTLETT^[12] dieses Dogma und leitete damit die Entwicklung der Chemie der Edelgase ein: durch Oxidation von Xenon mit Platinhexafluorid synthetisierte er „XePtF₆“, dessen exakte Zusammensetzung bis heute nicht vollständig aufgeklärt werden konnte.^[13] Wenige Wochen später gelang R. HOPPE^[14] durch Umsetzung von Xenon mit Fluor die Darstellung von Xenondifluorid, sowie den Arbeitsgruppen um H. CLAASSEN, H. SELIG und J. MALM^[15] die Darstellung von Xenontetrafluorid. Im folgenden Jahr gelangen die Synthesen von Xenonhexafluorid^[16-18], sowie der ersten Krypton-^[19, 20] und Radon-Verbindungen.^[21] Die damit begonnene Entwicklung der Edelgaschemie führte innerhalb weniger Jahrzehnte zu einer großen Anzahl neuer Edelgas-Verbindungen.^[22-28]

Bis zum Nachweis einer Argonverbindung vergingen seit H. MOISSAN's Versuchen 106 Jahre: 2000 stellten L. KHRIACHTCHEV, M. PETERSSON, N. RONEBERG, J. LUNDELL und M. RÄSÄNEN durch Photolyse von Fluorwasserstoff in einer Argon-Matrix bei 7.5 K Argonfluoridhydrid dar.^[29]

Tabelle 1.1: Anzahl der Publikationen (Z) bzgl. zweifach koordinierter Xenon(II)-Nichtmetall-Verbindungen, aufgeschlüsselt nach Bindungspartnern.

	Z	EN
- Xe - F	266	4.1
- Xe - O	123	3.5
- Xe - N	35	3.1
- Xe - C	23	2.5
- Xe - Cl	20	2.8
- Xe - Xe	11	2.3*
- Xe - Br	3	2.7
- Xe - H	2	2.2
- Xe - I	1	2.2
- Xe - B	1	2.0

(Quelle: CAS, Stand 2002, Elektronegativitäten nach Allred und Rochow^[30], * nach Lit.^[31])

Seit der Darstellung der ersten Edelgas-Verbindung hat sich die Xenon(II)-Chemie am weitesten entwickelt: bis heute sind beinahe 500 Publikationen zu Xenon(II)-Nichtmetall-Verbindungen erschienen, deren größter Anteil sich mit Xenon-Fluor-Verbindungen befaßt (Tabelle 1.1). Der Verlauf der weiteren Entdeckungen von Xenon-Halogen-Verbindungen fand in Reihenfolge der Elektronegativitäten statt: XeCl₂ konnte 1966 durch H. MEINERT^[32]

dargestellt werden, durch Zerfall von [¹²⁹IBr₂]⁻ in Argon-Matrix wurde 1968 die Existenz von XeBr₂ spektroskopisch belegt.^[33] Versuche der Darstellung einer Xenon-Iod-Verbindung scheiterten bisher, auch wird die Existenz einer Xenon-Bor-Verbindung^[34] kontrovers diskutiert.^[26]

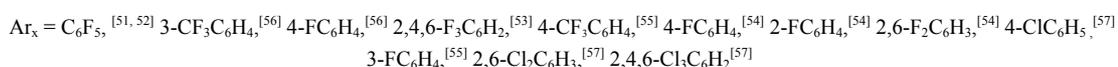
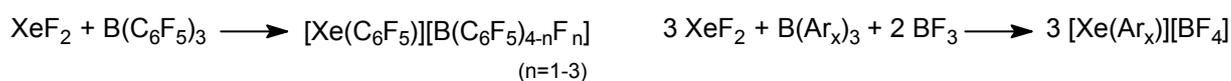
Mit FXeOSO₂F und Xe(OSO₂F)₂ gelang N. BARTLETT et al.^[35] 1969 die Darstellung der ersten hetero- und homoleptischen Xenon-Sauerstoff-Verbindungen, 1974 wiesen R. D. LEBLOND und D. D. DESMARTEAU^[36] die Xenon-Stickstoff-Verbindung FXeN(SO₂F)₂ nach. Dieser Gruppe gelang mit Xe[N(SO₂F)₂]₂ auch die Darstellung der ersten homoleptischen Xenon-Stickstoff-Verbindung.^[37]

1.2.0.0 Entwicklungen der Xenon-Kohlenstoffchemie

1960 gaben C. E. MELTON und P. S. RUDOLPH^[38] mit dem massenspektrometrischen Nachweis des bereits 1939 von H. EYRING^[39] postulierten $[\text{Xe}(\text{CN})_2]^+$, gebildet in einer Gasphasenreaktion eines 1 : 3.5 - Gemisches von Xenon mit Dicyan im Massenspektrometer (EI, 135 eV), einen Hinweis auf die Möglichkeit, Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen zu synthetisieren. Auch die Bestimmung der Xe-C-Bindungsenergie durch Ionen-Cyclotron-Resonanz-Experimente anhand des Methylxenon-Kations ergab Werte, die mit 43^[40] und 55.2^[41] kcal·mol⁻¹ im Bereich der Xenon-Fluor-Bindung lagen und die Synthese einer thermodynamisch stabilen Xenon-Kohlenstoff-Verbindung möglich erscheinen ließ. Zerfallsreaktionen organischer ¹³¹Iod-Kohlenstoff-Verbindungen^[42-46], Syntheseveruche des Bis(trifluormethyl)xenon^[47, 48] und auch die Umsetzung von XeF₂ mit Cs⁺C(CF₃)₃⁻^[49] führten nicht zur zweifelsfreien Charakterisierung einer stabilen Verbindung dieser Verbindungsklasse.^[28, 50]

1.2.1.0 Synthese von Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen aus Umsetzungen mit XeF₂

1989 gelang zeitgleich und unabhängig D. NAUMANN und W. TYRRA,^[51] sowie H. J. FROHN und S. JAKOBS^[52] mit der Synthese des Pentafluorphenylxenon(II)-Kations der Nachweis der ersten stabilen Edelgasverbindung mit einer Xenon-Kohlenstoff-Bindung. Durch Reaktion von Xenondifluorid mit einem Triarylboran^[53, 54], bzw. durch Umsetzung mit 1:2 Gemischen eines Triarylborans mit Bortrifluorid,^[55-57] wurden diese und weitere heteroleptische Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen synthetisiert (Schema 1.1):



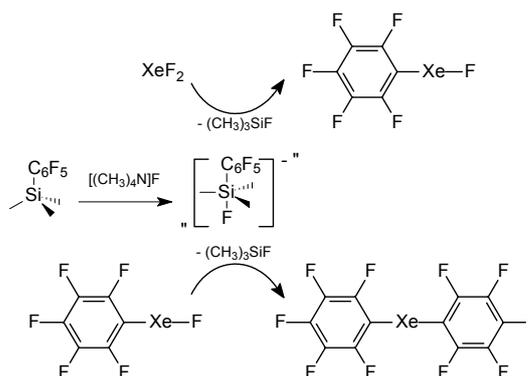
Schema 1.1

Triebkraft der Reaktion ist die hohe Bindungsenergie der Bor-Fluor-Bindung ($613.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[58], die thermodynamisch die Übertragung der Phenylgruppe begünstigt. Durch Röntgenstrukturanalyse^[59, 60] konnte nachgewiesen werden, daß die Arylxenon(II)borate zweifach koordiniert vorliegen und eine kovalente Xenon-Kohlenstoff-Bindung aufweisen, während die Bindung zu den Borat-Anionen ionischen Charakter besitzt. Aufgrund der schwierigen Zugänglichkeit der Borane ist diese Synthesestrategie jedoch nur begrenzt anwendbar: neben den bereits erwähnten Aryl-Xenon-Verbindungen konnte lediglich Trifluorvinylxenon(II)tetrafluorborat, die erste Xenon(II)-Alkenyl-Verbindung, auf diese Weise dargestellt werden.^[61]

Mit dem Ziel der Fluor-Substitution an XeF_2 , der einzigen stabilen, direkt aus den Elementen zugänglichen Xenon(II)-Verbindung, wurden Reaktionen mit Organo-Bismut-,^[62-64] -Antimon-,^[65] -Arsen-,^[65] -Zinn-,^[57, 66-70] -Germanium-^[71] und -Lithium-^[57, 72] Derivaten durchgeführt. Nur letztere führten mit der Darstellung von $[(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$, der ersten Xenon(II)-Alkynyl-Verbindung,^[72] zur Darstellung von Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen, während bei den übrigen Reaktionen Oxidations- und Fluorierungsreaktionen beobachtet wurden.

Die Eignung von Organosilicium-Verbindungen zu Substitutionen an XeF_2 wurde bewiesen, als Hinweise auf Bildung von $[\text{RC}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ ($\text{R}=(\text{CF}_3)_3\text{C}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$) durch Umsetzung der entsprechenden Silane in Gegenwart von BF_3 erhalten wurden.^[72] Triebkraft der Reaktion ist analog zur Boran-Route (Schema 1.1, Seite 3) die hohe Bindungsenergie der Silicium-Fluor-Bindung ($565 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[58]. Fluoridionen-initiierte Pentafluorphenylierungen von XeF_2 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ wurden bereits 1985 von V. V. BARDIN et al. durchgeführt,^[73, 74] scheiterten aber aufgrund falsch gewählter Synthesebedingungen.

Erst fünfzehn Jahre später gelang N. MAGGIAROSA, D. NAUMANN und W. TYRRA^[75] auf diesem Weg die Synthese von Bis(pentafluorphenyl)xenon, der ersten stabilen homoleptischen Edelgasverbindung mit zwei Xenon-Kohlenstoff-Bindungen (Schema 1.2), das von H.-J. FROHN et al.^[76] gleichzeitig und unabhängig auf anderem Weg (Schema 1.3, Seite 6) dargestellt wurde.



Schema 1.2

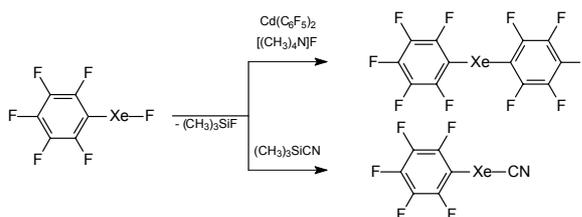
Angenommen wird, daß während der Reaktion ein reaktives pentakoordiniertes Silicat gebildet wird, wie es bei der Reaktion von Trimethyltrifluormethylsilan mit Tetramethylammoniumfluorid nachgewiesen wurde.^[77]

Ein weiterer Weg, Arylxenon(II)-Verbindungen darzustellen, wurde durch Umsetzung substituierter Aromaten mit $(\text{CF}_3\text{OCO})\text{Xe}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ eröffnet: das aus XeF_2 , CF_3COOH und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH}$ oder den entsprechenden Silylestern zugängliche, stark elektrophile $(\text{CF}_3\text{OCO})\text{Xe}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ reagiert unter elektrophiler aromatischer Substitution mit aktivierten Aromaten zu Arylxenon(II)trifluormethansulfonaten.^[78-81] Da bei den Synthesen auch Produktgemische entstehen, ist die präparative Eignung dieser Methode eingeschränkt.

1.2.2.0 Reaktionen von Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen unter Erhalt der Xe-C-Bindung

Erste Versuche, das Pentafluorphenylxenon(II)-Kation als Edukt zur Darstellung neuer Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen, z. B. durch Umsetzung mit Kalium- und Cäsiumfluorid, einzusetzen, erwiesen sich als erfolglos.^[82] Die Umwandlung einer Xenon-Kohlenstoff-Verbindung unter Erhalt der Xe-C-Bindung gelang erstmals durch Oxidation des Aryl-Substituenten durch XeF_2 : Pentafluorphenyl^[83]- und (2,3,4,5-Tetrafluorphenyl)-Xenon-Salze^[84] werden in Cycloalkenderivate und in Gegenwart von Wasser in entsprechende Oxo-Verbindungen überführt.^[85] Der Nachweis von $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{XeCl}$ gelang durch Reaktion von $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ mit 4-Chlorpyridin-Hydrochlorid,^[86] die Umsetzung mit $\text{CsOCO}_2\text{C}_6\text{F}_5$ führt zum einzigen bisher beschriebenen Arylxenon-Carboxylat, $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{XeOCOC}_6\text{F}_5$.^[87] Durch Reaktion mit NH- und CH-Supersäuren konnten die ersten Arylxenonamide und -methanide dargestellt werden.^[88]

Während frühere Versuche, Anionen-Metatesereaktionen an Arylxenon(II)-Verbindungen^[78, 80, 82, 89-92] durchzuführen, nur im Fall der Umsetzung mit AsF_5 zu Arylxenon(II)hexafluoroarsenaten^[59, 78, 93] und mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ zu Arylxenon(II)-trifluormethansulfonaten führten,^[94] gelang H.-J. FROHN et al. durch Reaktion von Tetramethylammoniumfluorid mit Pentafluorphenylxenonhexafluoroarsenat, bzw. -tetrafluorborat die Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{XeF}$,^[76] das auch durch Umsetzung von XeF_2 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ dargestellt werden kann (Schema 1.2, Seite 5).^[75] Durch Umsetzung mit $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ in Gegenwart von Fluorid-Ionen, SiF_4 ^[76] und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ ^[75, 76] konnte gezeigt werden, daß Fluor-Substitutionsreaktionen an dieser Verbindung unter Erhalt der Xenon-Kohlenstoff-Bindung möglich sind (Schema 1.3).



Schema 1.3

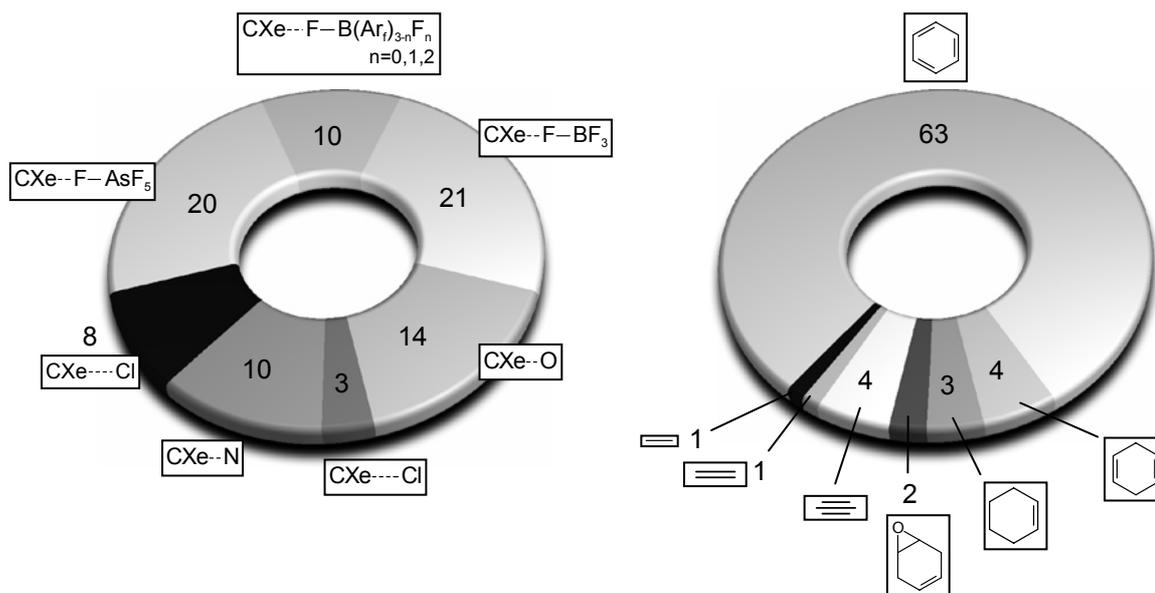


Abbildung 1.1: *links*: Substituenten (E) und Anzahl der nachgewiesenen Verbindungen mit dem Strukturelement CXe^(II)-E; *rechts*: Topologie der Kohlenstoff-Substituenten (R) und Anzahl von Verbindungen mit dem Strukturelement R-Xe^(II)-E, jeweils bezogen auf die Gesamtzahl literaturbeschriebener Kohlenstoff-Xenon(II)-Verbindungen (*Quelle*: CAS, Stand 2002).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß alle bisher eindeutig nachgewiesenen Xenon(II)-Kohlenstoff-Verbindungen eine Zweifachkoordination mit einer linearen C-Xe-X Einheit aufweisen, die nur mit den elektronegativsten Elementen, Fluor (Hexafluoroarsenate, Borate), Sauerstoff (Trifluormethansulfonate, Pentafluorobenzoat), Stickstoff, Chlor und Kohlenstoff realisiert wird (Abbildung 1.1, links).

Unter den Kohlenstoffliganden der Xenon(II)-Verbindungen haben Phenyl-Derivate mit unterschiedlichem F-, CF₃-, Cl- oder NO₂-Substitutionsgrad und -muster den größten Anteil (Abbildung 1.1, rechts). Demgegenüber ist die Zahl der bekannten Alkenyl- und Alkyl-derivate nur gering, während die Existenz stabiler Perfluoralkylxenon-Verbindungen nicht gesichert ist.

Da Bis(pentafluorphenyl)xenon bisher ausschließlich auf Grundlage der NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde, soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit versucht werden, den strukturellen Aufbau der Verbindung durch Röntgenstrukturanalyse zu ermitteln.

Weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und die Charakterisierung

neuer homo- und heteroleptischer Xenon(II)-Kohlenstoff-Verbindungen. Zu diesem Zweck werden zwei präparative Ansätze verfolgt:

Einerseits soll systematisch die fluoridkatalysierte Reaktion von Arylsilanen mit XeF_2 (Schema 1.2, Seite 5) auf ihre Eignung und ihre Grenzen zur Darstellung von fluorierten Arylxenon-Verbindungen untersucht werden. Maßgeblicher Aspekt ist dabei, den Einfluß des Substitutionsmusters und -grades der Fluor-Liganden des Phenylrings auf die Reaktivität der als Edukte eingesetzten Arylsilane und die thermische Stabilität, Reaktivität und NMR-spektroskopischen Eigenschaften der daraus synthetisierten Xenon-Verbindungen zu ermitteln. Außerdem soll untersucht werden, ob auf diesem Weg die Darstellung einer Phenyl-Xenon-Verbindung möglich ist.

Aufgrund der Eignung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ als Edukt zur Darstellung neuer Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen (Schema 1.3, Seite 6) soll andererseits untersucht werden, ob über diese Syntheseroute weitere Arylxenon-Verbindungen zugänglich sind. Nachteilig hierbei erscheint allerdings die Instabilität von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$, aufgrund der die Verbindung bisher nicht isoliert werden konnte. Da sich die (2,6-Difluorphenyl)xenon-Verbindungen im Vergleich zu den pentafluorphenylierten als wesentlich stabiler erwiesen haben, soll die bisher unbekannte Verbindung $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ synthetisiert und auf die Eignung als Edukt zur Synthese neuer Xenon-Verbindungen untersucht werden.

Weiterhin sollen im Rahmen dieser Arbeit *ab-initio*-Rechnungen mit dem Ziel durchgeführt werden, die Synthesepfanungen sowohl hinsichtlich der Auswahl der Edukte als auch möglicher Zielverbindungen zu unterstützen. Da bislang zur Klasse der Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen keine hochwertigen quantenchemischen Rechnungen durchgeführt worden sind, gilt es zunächst, eine hinsichtlich der Größe der zu behandelnden Systeme hinreichend schnelle und ausreichend genaue Rechenmethode zu ermitteln. Mit der Zielsetzung, Aufschluß über die Eigenschaften der Xenon-Verbindungen zu erhalten, wird zusätzlich die *electron localization function (ELF)* von Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen berechnet und ihre Topologie analysiert.

2.0.0.0 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

2.1.0.0 Kristall- und Molekülstruktur von Bis(pentafluorphenyl)xenon

Bis(pentafluorphenyl)xenon läßt sich aus einer Fluorid-katalysierten Reaktion von Xenondifluorid mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)$ darstellen.^[75, 95] Die Xenon-Verbindung fällt aus Dichlormethan als weißer Feststoff an, der sich oberhalb 253 K explosionsartig zersetzt. Die bisherige Charakterisierung erfolgte ausschließlich auf Grundlage der NMR-Spektroskopie. Daher werden Versuche unternommen, Einkristalle aus verschiedenen Lösungsmitteln zu züchten. Obwohl $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Lösung ausreichend stabil^[a] ist, kann durch Anwendung üblicher Kristallisations-Techniken kein Wachstum ausreichend großer Einkristalle erreicht werden. Da die Xenon-Verbindung durch langsames Ausfällen aus Dichlormethan nahezu phasenrein in Form eines mikrokristallinen Pulvers erhalten wird, kann die Kristallstruktur aus Röntgenpulverdaten bestimmt werden.^[96]

Bis(pentafluorphenyl)xenon kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den in Tabelle 2.1 aufgeführten Daten:

Tabelle 2.1: Kristallographische Daten von Bis(pentafluorphenyl)xenon (weitere Daten siehe Anhang A)

Verbindung	$\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$		
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr.14)	$d(\text{Xe}, \text{C}_{11})$	239.4(9) pm
Gitterkonstanten:		$d(\text{Xe}, \text{C}_{21})$	235.0(1) pm
a	1363.5(3)pm	$d(\text{Xe}, \text{F}_{16})$	336.(10) pm
b	824.8(2)pm	$d(\text{Xe}, \text{F}_{12})$	339.(10) pm
c	1151.1(3)pm	$d(\text{Xe}, \text{F}_{22})$	330.(10) pm
β	102.63(3)°	$d(\text{Xe}, \text{F}_{26})$	339.(9) pm
Zellbesetzung	4	$\angle (\text{C}_{11}, \text{Xe}, \text{C}_{21})$	178(3)°
Röntgenographische Dichte	2.447g cm ⁻³	$\angle_{\text{tor}}(\text{C}_{16}, \text{C}_{11}, \text{C}_{21}, \text{C}_{22})$	72.5°
Messtemperatur	50 K		

[a] Unter CH_2Cl_2 kann $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ über einen Zeitraum von einem Jahr bei 195 K ohne merkliche Zersetzung gelagert werden.

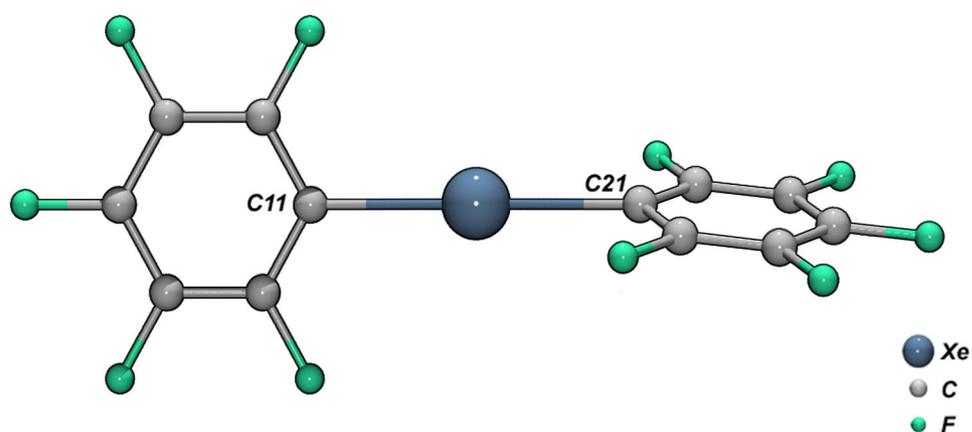


Abbildung 2.1: Molekülstruktur von Bis(pentafluorophenyl)xenon im Kristall

Abbildung 2.1 zeigt die Molekülstruktur. Die Xenon-Kohlenstoff-Bindungslängen betragen 239.4(9) pm (Xe-C11) und 235.0(1) pm (Xe-C21) (weitere Daten siehe Anhang A und Lit.^[96]). Die C-Xe-C-Einheit ist mit 178(3)° annähernd linear, die Pentafluorophenylgruppen sind um einen Diederwinkel von 72.5° gegeneinander gedreht. Der Torsionswinkel liegt in dem Bereich, der auch für das isoelektronische $[\text{I}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ mit 69.54° gefunden wurde.^[97]

Im Kristall werden für die Pentafluorophenylringe zwei kristallographisch unabhängige Lagen gefunden. Die symmetrisch äquivalenten Pentafluorophenylringe liegen schichtweise parallel zur (100)-Ebene angeordnet. Dabei treten paarweise Abstände von 357 und 373 pm auf (Abbildung 2.2). Anzeichen einer Wechselwirkung der Xenon-Atome mit den π -Orbitalen des aromatischen Systems der C_6F_5 -Gruppen werden nicht beobachtet.

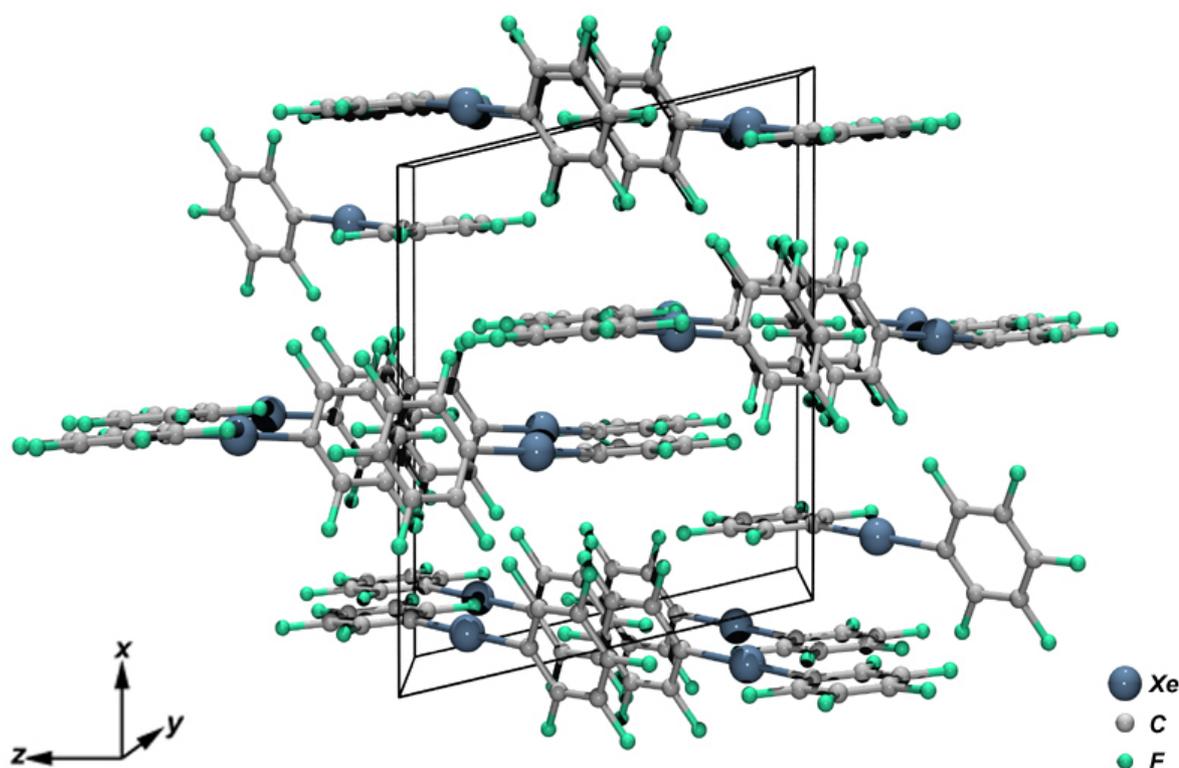


Abbildung 2.2: Elementarzelle von Bis(pentafluorophenyl)xenon

Innerhalb der Summen der Van-der-Waals-Radien von Xe und F (363 pm) werden in der Koordinationssphäre des Xenons vier intra- und fünf intermolekulare Fluor-Kontakte gefunden (Abbildung 2.3). Die intramolekularen Wechselwirkungen entstehen durch Koordination des Xenon-Atoms zu den *ortho*-Fluoratomen der beiden Pentafluorophenyl-Gruppen, die intermolekularen Wechselwirkungen zu jeweils zwei *para*- und *meta*- sowie einem *ortho*-Fluoratom benachbarter Moleküle. Sowohl intra- als auch intermolekulare Fluor-Xenon-Kontakte werden auch in anderen kationischen Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen beobachtet. Sie werden u. a. zur Begründung der hohen thermischen Stabilität der (2,6-Difluorphenyl)xenon-Kationen herangezogen.^[78]

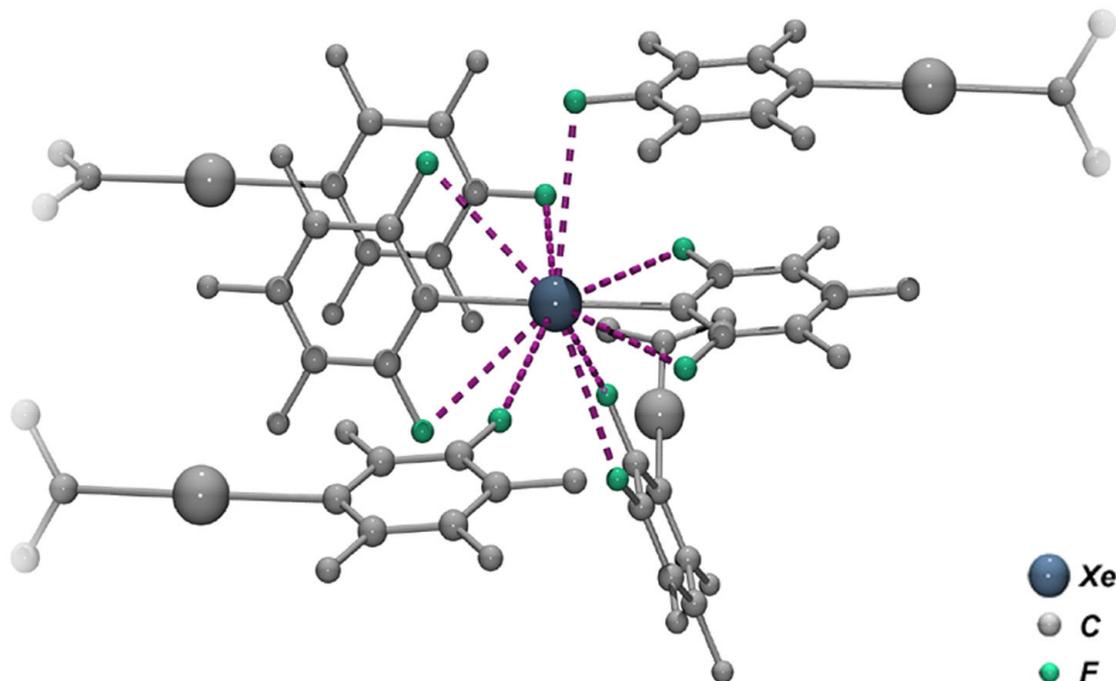
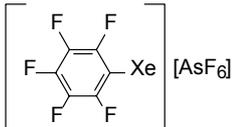
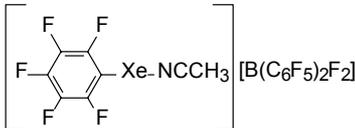
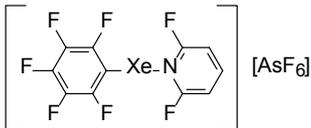
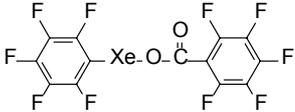
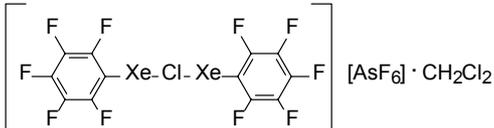
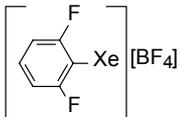
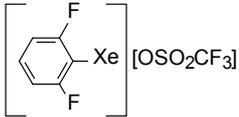


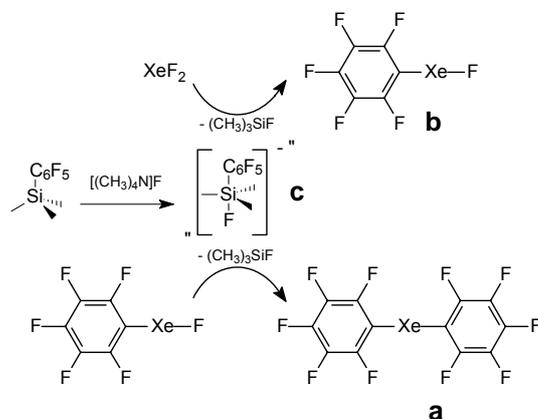
Abbildung 2.3: Fluor-Koordinationsphäre eines ausgewählten Xenon-Atoms. Die C_6F_5 -Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit teilweise nur als Fragment angedeutet, die nicht in der Koordinationsphäre befindlichen Fluoratome sind grau dargestellt.

Bis(pentafluorphenyl)xenon weist im Vergleich aller sieben bisher strukturell charakterisierten Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen die längste Xe-Kohlenstoff-Bindung auf (Tabelle 2.2). Die Aufweitung der Bindung beträgt ca. 30 pm, liegt aber deutlich unter der Summe der Van-der-Waals-Radien von Xenon- und Kohlenstoff von 401 pm^[98]. Dieses strukturelle Merkmal erklärt die im Vergleich zu den kationischen Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen größere Instabilität der Verbindung.

Tabelle 2.2: Ausgewählte kristallographische Daten strukturell charakterisierter Arylxenon-Verbindungen

	Raumgruppe	Kristallsystem	d (Xe-C) [pm]	d (Xe-E) [pm]	Σ Van-der- Waals-Radien (Xe-E) [pm]	\angle (C-Xe-E) [°]	Lit.
$\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	monoklin	$P2_1/n$	239.4(9) 235.0(1)	-	401 (C)	178.43(3)	
 [AsF ₆]	triklin	P-1 (No.2)	207.9(6) 208.2(5)	271.4(5) 267.2(5)	351 (F)	170.5(3) 174.2(3)	[99]
 [B(C ₆ F ₅) ₂ F ₂]	monoklin	$P2_1/n$	209.2(8)	268.1(8)	370 (N)	174.5(3)	[59]
 [AsF ₆]	monoklin	$C2/c$	208.7(5)	269.4(5)	370 (N)	180	[100]
	monoklin	$P2_1/c$	212.2(4)	236.7(3)	356 (O)	178.1	[87]
 [AsF ₆] · CH ₂ Cl ₂	monoklin	$P2_1/c$	211.1(9) 211.6(9)	284.7(2) 278.4(2)	397 (Cl)	176.0(3) 178.8(2)	[86]
 [BF ₄]	monoklin	$P2_1/n$	209.0(6)	279.3(10)	351 (F)	167.8(4)	[60]
 [OSO ₂ CF ₃]	triklin	P-1	207.9(9) 209.2(9)	268.7(9) 282.9(10)	356 (O)	173.0(3) 165.1(3)	[81]

2.2.0.0 Fluorid-initiierte Reaktionen von XeF_2 mit Silanen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{SiAr}_F$



Schema 2.1

Durch Fluorid-katalysierte Umsetzung von Xenondifluorid mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ gelingt auf direktem Weg die Darstellung von $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (Schema 2.1, a), der ersten isolierten Xenon-Verbindung mit zwei kovalenten Xenon-Kohlenstoff-Bindungen. Erfolgt die Umsetzung mit äquimolaren Mengen der Edukte, wird Pentafluorphenylxenonfluorid gebildet (Schema 2.1, b).^[75, 95]

Entscheidende Bedeutung kommt hierbei der Fluoridionen-Quelle zu, da nur bei Verwendung von wasserfreiem $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ die Darstellung der Xenon-Verbindungen gelingt. Werden Fluoride mit anderen Kationen eingesetzt, konnte bisher nur die Bildung von Pentafluorbenzol, Decafluorbiphenyl, sowie weiterer aromatischer Fluorierungsprodukte

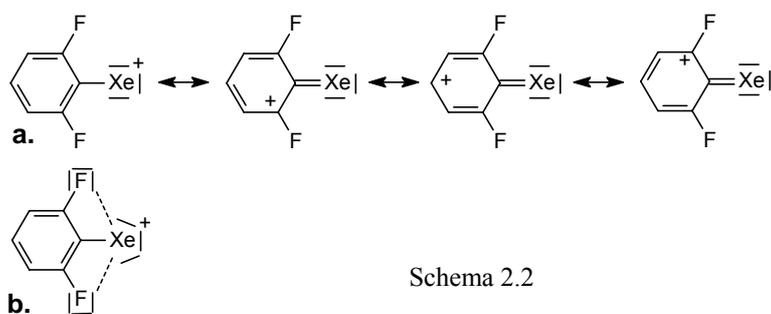
Tabelle 2.3: Zersetzungstemperaturen von Fluorarylxenontetrafluoroboraten, ^[a]nach Lit. ^[54], ^[b]nach Lit. ^[51]

Zersetzungstemperatur [K]	
$\left[\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Xe} \right]^+ [\text{BF}_4]^-$	259 ^[a]
$\left[\text{F}_5\text{C}_6\text{H}-\text{Xe} \right]^+ [\text{BF}_4]^-$	287 ^[b]
$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{Xe} \right]^+ [\text{BF}_4]^-$	309 ^[a]
$\left[\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{Xe} \right]^+ [\text{BF}_4]^-$	403 ^[a]

beobachtet werden.^[71, 73, 74] Ursache der unterschiedlichen Reaktivität ist wohl weniger die geringe Koordination („Nacktheit“) des Fluorides^[101], sondern die aufgrund der Größe des Kations abnehmende Ionenpaarwechselwirkung.^[102, 103] Die intermediäre Bildung des pentakoordinierten Silicates $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}]^-$ (Schema 2.1, c), wie sie bei analoger Reaktion von Fluoridionen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ NMR-spektroskopisch^[77] und strukturell^[104] belegt werden konnte, wird als entscheidender Schritt für die erfolgreiche Pentafluorphenylierung des Xenondifluorids

angenommen,^[102] obwohl ein solches Intermediat bisher nicht beobachtet werden konnte (siehe Kap. 2.4.0.0). Als zur Reaktionsdurchführung geeignetes Lösungsmittel hat sich Dichlormethan erwiesen,^[105] da $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in zur Reaktionsdurchführung ausreichendem Maße gelöst wird. Bis(pentafluorphenyl)xenon kann aufgrund seiner in Dichlormethan geringen Löslichkeit als Feststoff durch Tieftemperaturfiltration abgetrennt werden und durch Waschen mit Pentan von den bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukten, $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und $\text{C}_{12}\text{F}_{10}$, abgetrennt werden.

Seit Darstellung der ersten Aryl-Xenon-Kohlenstoff-Verbindung, $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{F}_{n-1}]$ ($n = 1$ bis 3), sind viele weitere, kationische Arylxenon-Verbindungen mit partiell fluorierten und nicht-fluorierten Phenylresten synthetisiert worden. Sowohl die



Aromaten üben Einfluß auf die Stabilität der Xenon-Verbindungen aus. Allen stabilen Verbindungen dieses Typs ist als Ligand ein Aromat gemeinsam, der durch

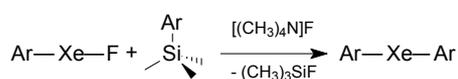
Substitution mit elektronenziehenden Gruppen (F , Cl , CF_3 , NO_2) eine relativ hohe Gruppenelektronegativität aufweist. Beim Vergleich der thermischen Stabilitäten von Fluorarylxenon-Salzen ist ein auffälliger Anstieg zu beobachten, wenn der Aromat in 2,6-Position fluoriert ist (Tabelle 2.3). Als mögliche Ursache wird Delokalisierung der positiven Ladung am Xenonatom aufgrund Mesomeriestabilisierung und somit Ausbildung einer partiellen $\text{Xe-C-}\pi$ -Bindung zum Aromaten angenommen, die durch Substituenten mit $-\text{I}$ -Effekt in 2,6-Position begünstigt wird (Schema 2.2, a.). Auch ein Chelat-Effekt, bedingt durch Rückbindung der Elektronen der Fluoratome in Orbitale am Xenonatom, kann zusätzlich stabilisierend wirken (Schema 2.2, b.).^[54, 78] Beide Mechanismen bewirken die Delokalisierung und Abschwächung der positiven Ladung am Xenonatom und führen damit zu einem Hochfeldshift der ^{129}Xe -Resonanzen.

difluor-, -4-fluorphenylsilan und Trimethylphenylsilan, die in Dichlormethan mit Xenondifluorid sowohl äquimolar zur Synthese von Verbindungen des Typ Ar-Xe-F (Schema 2.3, a.), als auch Fluorid-katalysiert im stöchiometrischen Verhältnis 1:2, mit dem Ziel der Synthese von Verbindungen des Typs $\text{Xe}(\text{Ar})_2$, umgesetzt werden (Schema 2.3, b.).

Neben Umsetzungen von Trimethylpentafluorphenylsilan^[107], sind in der Literatur Untersuchungen der Reaktivität von Trimethylphenylsilan sowie verschiedener Mono-, Di- und Tetrafluorphenyltrimethylsilane^[108] gegenüber XeF_2 beschrieben worden. Weder die Bildung von Xenon-Verbindungen, noch die durch deren Zersetzung möglicherweise gebildeten Biphenyle konnten nachgewiesen werden. Stattdessen traten Verbindungen auf, die aufgrund der bei hohen Reaktionstemperaturen - Lewis-Säure katalysiert - einsetzenden Fluorodeprotonierung, Fluorodesilylierung, Fluorierung, Fluoridierung und Fluor-Addition der Arylgruppe gebildet wurden. Daher werden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionen so geplant, daß ein möglichst kurzes gleichzeitiges Vorliegen von Silan und Xenondifluorid bei möglichst tiefen Temperaturen erreicht wird. Dazu wird zunächst die entsprechende Menge Xenondifluorid zusammen mit Tetramethylammoniumfluorid bei 193 K für ca. eine Stunde suspendiert, um eine zum Reaktionsstart ausreichend hohe Konzentration an gelöstem Fluorid zu erreichen, bevor dann in kaltem Dichlormethan gelöstes Trimethylarylsilan langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft wird. Nach Zugabe der jeweiligen Silane wird das Reaktionsgemisch zunächst ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

2.2.1.0 Darstellung von Bis(tetrafluorphenyl)xenon und (Tetrafluorphenyl)xenonfluoriden

Zusammenfassend werden hier die Umsetzungen der drei stellungsisomeren Trimethyltetrafluorphenylsilane - Trimethyl-2,3,5,6-tetrafluor-, -2,3,4,6-tetrafluor-, -2,3,4,5-tetrafluorphenylsilan - mit Xenondifluorid beschrieben. Eine signifikante Änderung der Reaktivität der Silane wird nicht beobachtet: bereits nach einer Stunde Reaktionszeit bei 193 K wird je nach Stöchiometrie (Schema 2.3) die Bildung des entsprechenden Bis(tetrafluorphenyl)xenons, bzw. Tetrafluorphenylxenonfluorids, ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-



Schema 2.4

spektroskopisch beobachtet, deren Resonanzen und Kopplungen die Tabellen 2.5 und 2.6 (Seite 34) zusammenfassen. Je nach Stöchiometrie der Edukte verlaufen die Umsetzungen bevorzugt unter Bildung der Di- oder Monoarylfluorxenon-Verbindungen, überwiegend ist die Bildung der Arylxenonfluoride von der Bildung der Diaryl-Verbindung begleitet. Wahrscheinlich erfolgt in diesen Fällen eine Fluorid-katalysierte Reaktion der Arylxenonfluoride mit den Silanen zu den Diarylxenon-Verbindungen (Schema 2.4), wie sie auch bei der Reaktion von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ beobachtet wird (siehe Kap. 2.5.2.9). Da bei einigen Ansätzen die Umsetzung der Edukte nach einer Stunde noch nicht quantitativ ist, werden die Reaktionszeiten auf bis zu 24 Stunden verlängert. Dies führt zum vollständigen Abreagieren der Edukte. Gleichzeitig erhöht sich die Zahl und Konzentration der Nebenprodukte. Zusätzlich wird in allen Fällen die Bildung weiterer Xenon-haltiger Verbindungen beobachtet.

Die Bis(tetrafluorphenyl)xenon-Verbindungen fallen aufgrund ihrer geringen, mit der von $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ vergleichbaren Löslichkeit in Dichlormethan bei 195 K als Feststoffe an. Versuche zur Isolation der (Tetrafluorphenyl)xenonfluoride werden durch ihre thermische Instabilität erschwert: eine Zersetzung beginnt in Dichlormethanlösung bereits bei 253 K nach wenigen Minuten.

Exemplarisch für die Diarylxenon-Verbindungen wurde $\text{Xe}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$ durch Tieftemperaturfiltration unter inerten Bedingungen bei 213 K als gelblicher mikrokristalliner Feststoff isoliert und auf ihr Reaktionsverhalten untersucht. Die Substanz weist eine dem Bis(pentafluorphenyl)xenon ähnliche Stoßempfindlichkeit auf: Berührung der trockenen, auf 195 K gekühlten Substanz mit Teflon- oder Glas-Spateln führt zu heftiger Zersetzung. $\text{Xe}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$ erweist sich in seinen chemischen Eigenschaften dem $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ähnlich: es ist in Dichlormethan und Propionitril löslich. Mit Wasser reagiert es unter Xenongas-Entwicklung heftig, ^{19}F -NMR-spektroskopisch läßt sich $1,2,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2$ als Reaktionsprodukt nachweisen.

Die ^{19}F -NMR-Spektren der Umsetzungen sind i. A. von einer Vielzahl von Signalen geprägt: Neben den Xenon-Verbindungen entstehen eine Vielzahl weiterer Verbindungen, deren ^{19}F -NMR-Resonanzen im aromatischen Bereich liegen und Hinweis auf die bereits erwähnte erhöhte Tendenz zu Nebenreaktionen der Trimethyltetrafluorphenylsilane geben. Um die ^{19}F -NMR-Resonanzen der Xenon-Verbindungen zuordnen zu können, werden zum einen die Diarylxenon-Verbindungen von den Reaktionsgemischen durch Tieftemperaturfiltration oder Abpipettieren der Reaktionslösung abgetrennt und in Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Zum anderen gelingt, mit Ausnahme bei $(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})\text{XeF}$, durch sukzessive Temperaturerhöhung bis zur Zersetzungstemperatur und der sich daraus ergebenden gleichzeitigen Abnahme, bzw. Zunahme der Signale, eine Differenzierung zwischen den Xenon-Verbindungen und deren Zersetzungsprodukten, sowie die Zuordnung der entsprechend zusammengehörenden Resonanzen.

Unter den bei den Umsetzungen gebildeten Nebenprodukten lassen sich ^{19}F -NMR-spektroskopisch eindeutig die, entweder durch Reaktion der intermediär gebildeten Silicate oder der Arylradikale, aus den Zersetzungsreaktionen der Xenon-Verbindungen mit Dichlormethan oder Spuren von Wasser stammenden Tetrafluorbenzole nachweisen. Eine Identifikation der wahrscheinlich zusätzlich gebildeten Biphenyle ist wegen fehlender Vergleichsdaten nicht möglich. Aufgrund der Vielzahl von Verbindungen ähnlicher oder sich überlagernder Signale können aus den ^{13}C -NMR-Spektren nicht die Daten der Xenon-Verbindungen ermittelt werden.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2\text{Xe}$ weist zwei Signalgruppen mit gleichen integralen Intensitäten auf. Im Fall von $(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2\text{Xe}$ und $(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2\text{Xe}$ werden jeweils vier Signale detektiert. Bei den entsprechenden Xenonfluoriden tritt zusätzlich die Resonanz der terminalen Fluoratome auf. Da es sich bei den Tetrafluorphenylgruppen um Spinsysteme höherer Ordnung handelt, können aus der Aufspaltung der Signale keine Kopplungen direkt abgeleitet werden. Alle Signale der *ortho*-Fluoratome sind von einem symmetrischen Dublett aufgrund der $^3\text{J}_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung umgeben. Diese liegt mit jeweils ca. 40 Hz in der Größenordnung der $^3\text{J}_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplungen von Bis(pentafluorphenyl)xenon und Pentafluorphenylxenonfluorid.

Die terminalen Fluoratome der Tetrafluorphenylxenonfluoride weisen aufgrund der $^1\text{J}_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung Xenonsatelliten auf, deren integrale Intensitäten der natürlichen Häufigkeit der ^{129}Xe -Isotopen von 26.44 % entsprechen. Die Beträge der $^1\text{J}_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung der Tetrafluorphenylxenonfluoride differieren um 150 Hz (4 %) und liegen geringfügig unter der des $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ (4099 Hz). Sowohl die chemische Verschiebung, als auch die $^1\text{J}_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung erweisen sich als temperaturabhängig (vgl. Kap. 2.2.2.0). Eine Aufspaltung der Signale, aufgrund z.B. der $^4\text{J}_{\text{F}^{19}\text{F}}$ -Kopplung, ist unter den Messbedingungen nicht zu beobachten, da die Signale stark verbreitert sind ($\tau_{1/2} = 20\text{-}50$ Hz). Als Ursache der Verbreiterung, die auch in den ^{19}F -NMR-Spektren des Pentafluorphenylxenonfluorids beobachtet wird, wird ein dynamischer, relativ zur NMR-Zeitskala schneller Fluor-Austausch angenommen.

Da Tetrafluorphenylxenon-Verbindungen bisher nicht synthetisiert worden sind, werden zum Vergleich der ^{19}F -NMR-spektroskopischen Eigenschaften die entsprechenden Tetrafluorbenzole herangezogen. Hierbei zeigt sich ein einheitlicher Trend der chemischen Verschiebung der *ortho*-Fluoratome: Bei $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ tritt, bezogen auf $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, ein Tieffeldshift von 7.7 ppm bzw. 9.8 ppm der *ortho*-Fluoratome auf. Ein solcher ist auch bei $\text{Xe}(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$ (8.6 ppm) und $(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})\text{XeF}$ (9.3 ppm) im Vergleich mit 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol zu beobachten. In noch stärkerem Maße tritt dieser entschirmende Effekt bei dem Vergleich von 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol mit $\text{Xe}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$ (11.5 ppm) und $(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})\text{XeF}$ (16.8 ppm) auf. Bei $\text{Xe}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$ wird eine Differenz von nur 0.6 ppm (2-F) und 0.2 ppm (6-F) beobachtet. Die Xenon-Substitution führt somit bei allen

Verbindungen zu einem entschirmenden Effekt auf die chemische Verschiebung der *ortho*-Fluoratome der Penta- und Tetrafluorphenylgruppen. Diese tritt bei den Tetrafluorphenylxenonfluoriden im Vergleich mit den Diarylxenon-Verbindungen verstärkt auf. Die unterschiedlichen Werte der chemischen Verschiebungen sind Zeichen für komplexe Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften des aromatischen Systems und der wirksamen Kopplungsmechanismen.

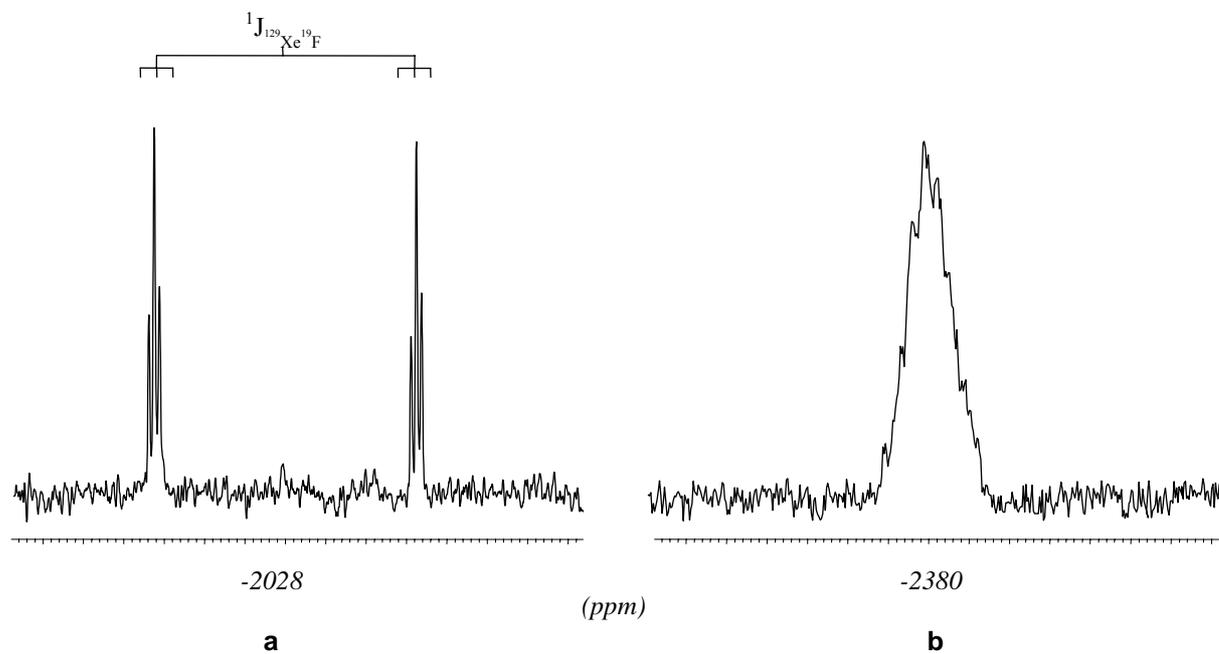


Abbildung 2.5: ^{129}Xe -NMR-Spektren von $(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})\text{XeF}$ (a) und $\text{Xe}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$ (b) in CH_2Cl_2 , Messtemperatur 223 K

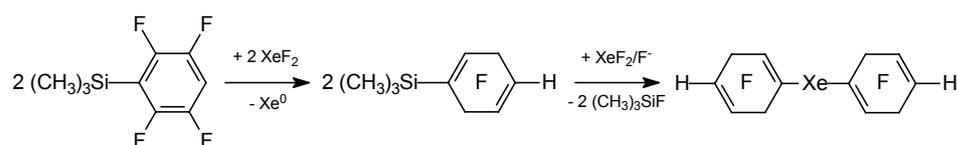
Beispielhaft für die Bis(tetrafluorphenyl)xenon-Verbindungen zeigt Abbildung 2.5, b das ^{129}Xe -NMR-Spektrum von $\text{Xe}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$. Die ^{129}Xe -NMR-Signale der Bis(tetrafluorphenyl)xenon-Verbindungen treten als komplexe Multipletts mit $^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplungen in der Größenordnung von 40 Hz auf. Die ^{129}Xe -Resonanzen unterscheiden sich mit -2379 ppm ($\text{Xe}(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$), -2374 ppm ($\text{Xe}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$) und -2380 ppm ($\text{Xe}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$) nur geringfügig. Dies ist Indiz für einen geringen Einfluß des Substitutionsmusters der Tetrafluorphenylgruppe auf die chemische Verschiebung. Das Auftreten der ^{129}Xe -Resonanzen der drei Verbindungen im Bereich des Bis(pentafluorphenyl)xenons deutet darauf hin, daß die geringere Fluor-Substitution der Phenylgruppe keine signifikante Änderung der Gruppenelektronegativität und Erniedrigung der positiven Partialladung am Xenon-Atom ergibt.

Aufgrund der 1J - und $^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplungen wird die Resonanz der Arylxenonfluoride in erster Näherung als Dublett von Triplets aufgespalten (Abbildung 2.5, a). Wie bei den Bis(tetrafluorphenyl)xenon-Verbindungen ist die Lage der Resonanzen der verschiedenen Tetrafluorphenylxenonfluoride einander ähnlich. Die Beträge der $^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplungen differieren um 150 Hz. Auffällig ist die große $^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung des $(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})\text{XeF}$ von 66 Hz, so wie sie auch bei den beiden anderen, nicht in 5-Position fluorierten Verbindungen $(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{XeF}$ und $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ beobachtet wird (siehe Kap. 2.2.2.0 und 2.5.1.0).

Die $^3J_{\text{H}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplungen der $(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$ -Xenon-Verbindungen lassen sich aus dem komplexen Habitus der ^{129}Xe -NMR-Signale nicht nach Regeln 1. Ordnung ableiten, sondern nur auf einen Betrag von ungefähr 20 Hz abschätzen (zum Vergleich: $^3J_{\text{H}^{129}\text{Xe}}$ [$(3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Xe})\text{OSO}_2\text{CF}_3$] = 27 Hz.^[79]). Bei Verlängerung der Reaktionsdauer auf 24 Stunden werden ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch neben den Zielverbindungen zusätzliche Xenon-haltige Verbindungen beobachtet, deren Bildung trotz genauer Einhaltung der Reaktionsbedingungen nicht reproduzierbar ist. Da das Auftreten von Atropisomeren aufgrund gehinderter Rotation der Arylgruppen unwahrscheinlich ist,^[b] diese auch nicht bei strukturell ähnlichen Quecksilber- und Iod-Verbindungen beobachtet werden, können diese

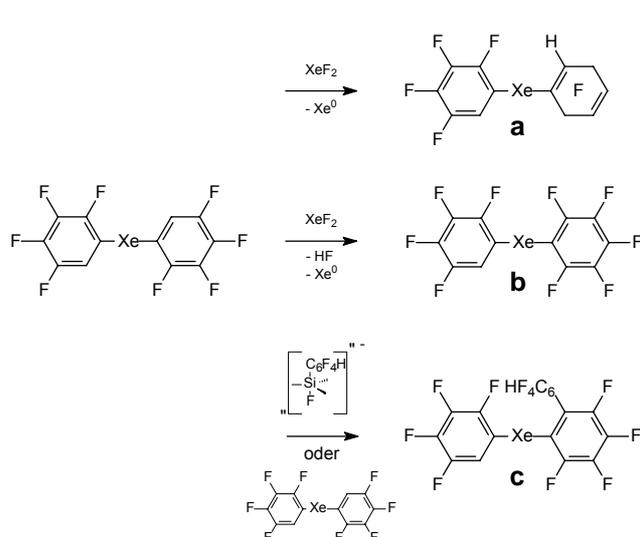
[b] Die in einem *full relaxed energie surface scan ab-initio*-berechnete (B3LYP/SDD) Energiebarriere der Rotation der beiden Pentafluorphenylgruppen in $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ beträgt $1.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Verbindungen durch Funktionalitätsänderungen der Silane vor Bildung der Xenon-Verbindungen und an den Xenon-Verbindungen selbst gebildet werden. Die beobachtete Bildung von Trimethyl-4-H-hexafluoro-1,4-cyclohexadiensilan aus Reaktion von Xenondifluorid mit Trimethyl-2,3,5,6-tetrafluorphenylsilan^[108] könnte beispielsweise fluoridkatalysiert zur Bildung von Bis(4-H-hexafluoro-1,4-cyclohexadien)xenon führen (Schema 2.5).



Schema 2.5

Außerdem sind Folgereaktionen der Xenon-Verbindungen selbst möglich: Oxidationen der Tetrafluorphenylgruppe der Xenon-Verbindungen (Schema 2.6, a.), ähnlich den an $[(C_6F_5)Xe]^+$ beobachteten Reaktionen,^[83] und Fluorodeprotonierungen (Schema 2.6, b.) können durch Reaktion mit Xenondifluorid eintreten. Da sowohl die als reaktive Zwischenstufen auftretenden Silicate, als auch die Xenonaryl-Verbindungen selbst in der Lage sind, unter Übertragung des Arylrestes zu reagieren, sind auch Folgereaktionen nicht



Schema 2.6

auszuschließen, bei denen an Xenon gebundene Polyphenyle gebildet werden (Schema 2.6, c.). Zudem konnten Perfluorbiphenyle $(C_6F_5)(C_6F_4)_n C_6F_5$, $n = 0$ bis 13) massenspektrometrisch aus Umsetzung von $(CH_3)_3SiC_6F_5$ mit Tetramethylammoniumfluorid nachgewiesen werden.^[109]

2.2.2.0 Darstellung von Bis(2,4,6-trifluorphenyl)xenon und (2,4,6-Trifluorphenyl)xenonfluorid

Entsprechend der bereits beschriebenen Reaktionsdurchführung läßt sich durch Reaktion von Xenondifluorid mit Trimethyl(2,4,6-trifluorphenyl)silan, Bis(2,4,6-trifluorphenyl)xenon und

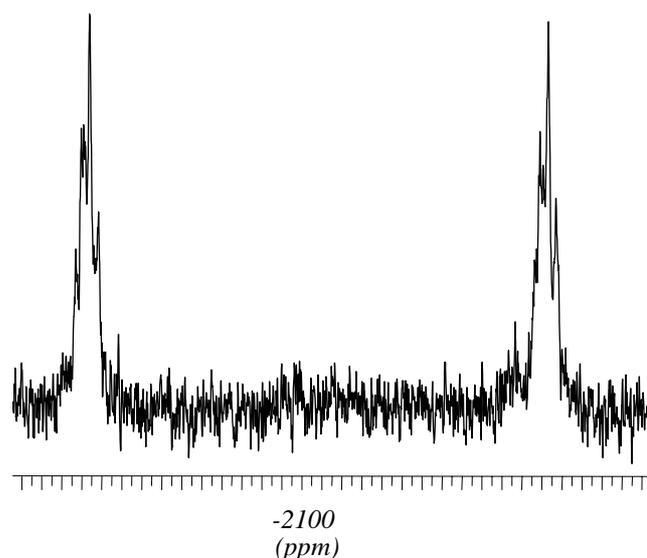
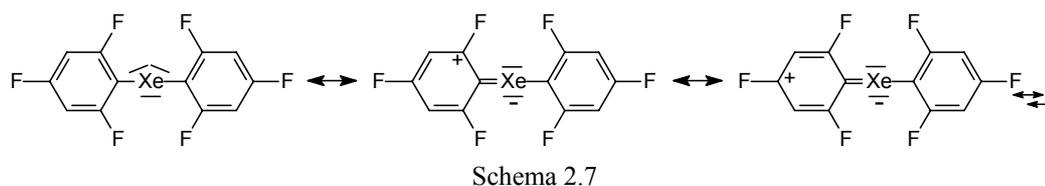


Abbildung 2.6:
 ^{129}Xe -NMR-Spektrum von (2,4,6-Trifluorphenyl)-
xenonfluorid in CH_2Cl_2 , Messtemperatur 243 K

(2,4,6-Trifluorphenyl)xenonfluorid nach zwei Stunden Reaktionszeit bei 203 K darstellen. Verglichen mit den Umsetzungen der Trimethyl(tetrafluorphenyl)silane ist die Anzahl der gebildeten Nebenprodukte bei den Umsetzungen mit Trimethyl(2,4,6-trifluorphenyl)silan mit Xenondifluorid deutlich geringer, hauptsächlich wird 1,3,5- $\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_3$ nachgewiesen. Im Gegensatz zu den Umsetzungen der Trimethyl(tetrafluorphenyl)silane werden

auch bei Verlängerung der Reaktionszeiten auf bis zu 48 Stunden außer Bis(2,4,6-trifluorphenyl)xenon- und (2,4,6-Trifluorphenyl)xenonfluorid, keine weiteren Xenon-haltigen Verbindungen ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Ebenso wie bei den Penta- und Tetrafluorphenyl-Verbindungen gelingt es, die Diaryl-Verbindung als weißen Feststoff durch Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches bei 195 K im Vakuum zu isolieren. Als Feststoff weist Bis(2,4,6-trifluorphenyl)xenon eine im Vergleich zu den Bis(penta- und tetrafluorphenyl)xenon-Verbindungen wesentlich höhere thermische Stabilität auf. Bei Raumtemperatur tritt unter Ausschluß von Feuchtigkeit erst nach 20 Minuten langsam unter Gelbfärbung Zersetzung ein, eine Stoßempfindlichkeit der Substanz wird nicht beobachtet. Mit Wasser erfolgt spontan Hydrolyse, so daß trotz sorgfältigem Trocknen und Entgasen der Lösungsmittel in den Lösungen der Xenon-Verbindung immer auch 1,3,5-Trifluorbenzol nachgewiesen wird.

Die ^{19}F -NMR-Spektren der beiden Verbindungen zeigen die typischen Merkmale der entsprechenden Verbindungsklassen: die Diarylxenon-Verbindung weist zwei Signale komplexer Multiplizität auf, die Resonanz der *ortho*-Fluoratome ist symmetrisch von Xenon-Satelliten mit einer $^3J_{\text{F},^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung von 43 Hz umgeben. Verglichen mit 1,3,5-Trifluorbenzol tritt, wie bereits bei den Penta- und Tetrafluorphenyl-Verbindungen beobachtet, ein Tieffeldshift der *ortho*-Fluoratome von 7.6 ppm auf.



Verglichen mit $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, der Verbindung mit der bisher niedrigsten bekannten Resonanzfrequenz einer Xe(II)-Spezies, ist die ^{129}Xe -NMR-Resonanz von Bis(2,4,6-trifluorphenyl)xenon mit -2409 ppm um 33 ppm zu noch höherem Feld verschoben. Dieses ist Anzeichen einer weiteren Erniedrigung der effektiven positiven Ladung am Xenon-Atom und kann mit den begünstigenden mesomeren Grenzstrukturen der 2,4,6-Trifluorphenylgruppe erklärt werden, bei denen die auftretenden positiven Partialladungen in 2-, 4- und 6- Position des aromatischen Rings durch den induktiven Effekt der Fluorsubstituenten stabilisiert werden (Schema 2.7). Verglichen mit $[(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Xe}]^+$ [78, 79] beträgt der Hochfeldshift der ^{129}Xe -Resonanz ca. 330 ppm. Dies belegt die signifikante Erniedrigung der effektiven Ladung am Xenon-Atom. Ähnlich wie bei den entsprechenden Pentafluorphenylxenon-Verbindungen, aber in geringerem Maße, erscheint die Resonanz der *ortho*-Fluoratome um 3.8 ppm hochfeldverschoben. Die beiden Resonanzen der *ortho*- und *para*-Fluoratome des (2,4,6-Trifluorphenyl)xenonfluorids erscheinen als komplexe Multipletts, das des terminalen Fluor-Atoms als breites Singulett ($\tau_{1/2} \approx 50$ Hz) mit einem Integrationsverhältnis von annähernd 1:1:1. Das *ortho*-Fluor-Signal ist von Xenon-Satelliten mit einer $^3J_{\text{F},^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung von 66 Hz, das terminale Fluoratom mit einer $^1J_{\text{F},^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung von 3729 Hz (193 K) symmetrisch umgeben. Der allgemeinen Tendenz entsprechend, ist die Resonanz der *ortho*-Fluoratome verglichen mit dem entsprechenden Trifluorbenzol um 8.6 ppm zu tiefem Feld verschoben.

Sowohl die Resonanz des direkt an Xenon gebundenen Fluor-Atoms, als auch die $^1J_{F^{129}Xe}$ -Kopplung erweist sich wie bei allen anderen Verbindungen dieses Typs als temperaturabhängig: eine Temperaturerhöhung um 10 K bewirkt einen Hochfeldshift der Resonanz um ca. 0.5 ppm, gleichzeitig vergrößert sich der Betrag der $^1J_{F^{129}Xe}$ -Kopplung um annähernd 20 Hz, so daß die Kopplung bei 243 K 3825 Hz beträgt (Abbildung 2.7) und damit 370 Hz unter der des Pentafluorphenylxenonfluorids liegt.

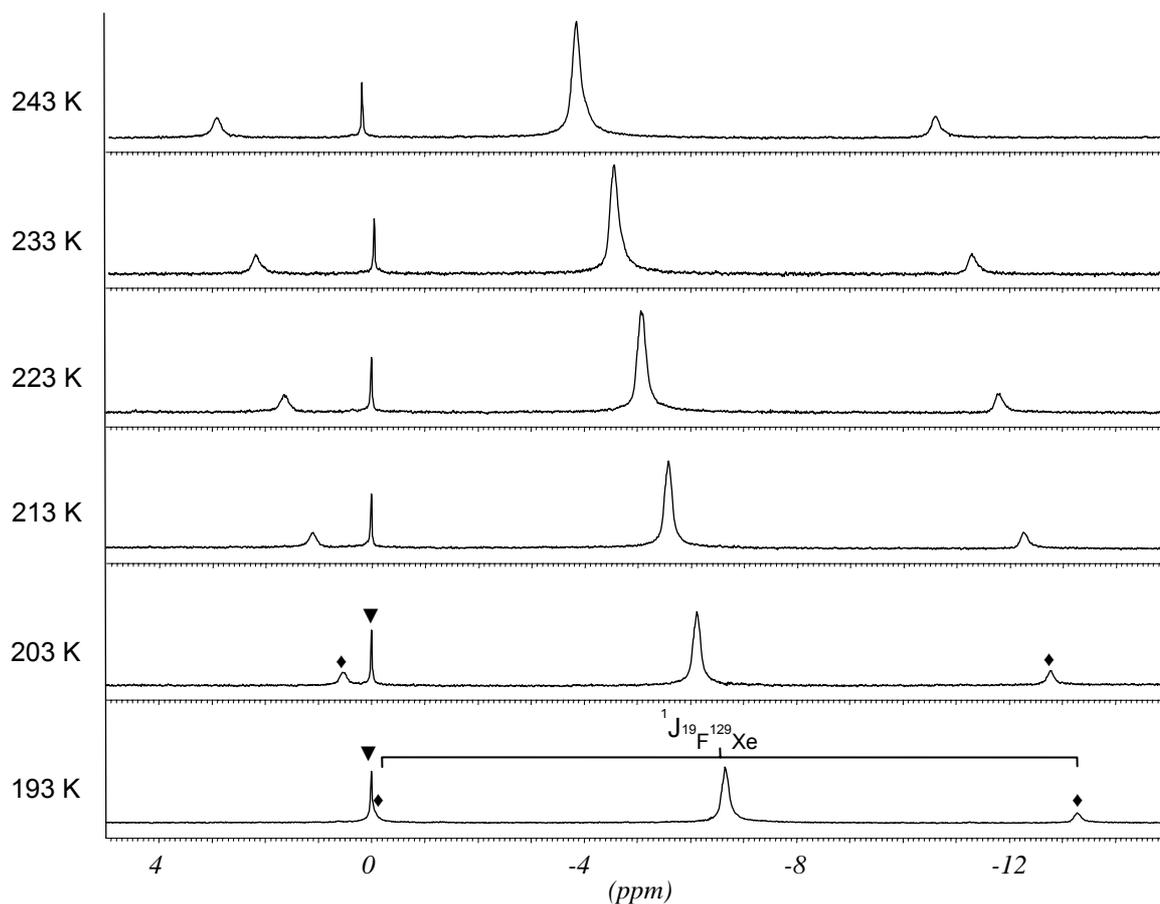


Abbildung 2.7: Ausschnitte aus den ^{19}F -NMR-Spektren von (2,4,6-Trifluorphenyl)xenonfluorid in CH_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen (je 128 Pulse). Dargestellt ist der Resonanzbereich des terminalen Fluor-Atoms, skaliert auf den internen Standard CFCl_3 (▼), Xenon-Satelliten (◆).

2.2.3.0 Darstellung von Bis(2,6-difluorphenyl)xenon und (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid

Die Tendenz, daß mit Abnahme des Fluorierungsgrades die Reaktivität der Trimethylfluorarylsilane bezüglich ihren Arylierungseigenschaften sinkt, zeigt sich bereits beim Übergang von den Trimethyltetra- und -pentafluorphenylsilanen zu Trimethyl(2,4,6-trifluorphenyl)silan. Während die Umsetzungen der penta- und tetrafluorierten Trimethylarylsilane mit Xenondifluorid bereits nach einer Stunde zur vollständigen Umsetzung der Edukte und dem NMR-spektroskopischen Nachweis der entsprechenden Xenon-Verbindungen führt, muß bei der Umsetzung des Trimethyl(2,4,6-trifluorphenyl)silans die Reaktionszeit verdoppelt und die Reaktionstemperatur erhöht werden. Grund für die mit dem Fluorierungsgrad abnehmende Reaktivität ist die abnehmende Polarität der Si-C(1)-Bindung. Ein ähnlicher Einfluß auf die Reaktivität von Trimethylsilanen wird bei der Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCOCF}_3$ mit $[(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}]^+$ beobachtet: nur der Silylester der Trifluormethansulfonsäure ist aufgrund der höheren Polarität der Si-O-Bindung gegenüber der Xenon-Verbindung reaktiv.^[78]

Daher wurde systematisch untersucht, ob durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 243 K und Verlängerung der Reaktionszeiten auf bis zu 48 Stunden, eine Reaktion von XeF_2 mit dem Trimethyl(2,6-difluorphenyl)silan zu erreichen ist. Die Reaktionszeit noch weiter zu verlängern, erscheint nicht sinnvoll, da innerhalb dieses Zeitraumes bereits Reaktion von XeF_2 mit dem Lösungsmittel eintritt^[110], die Fluorid-katalysiert begünstigt wird.^[111, 112] Der Vergleich der thermischen Stabilitäten der Penta-, Tetra- und Trifluordiaryl Xenon-Verbindungen zeigt, daß die Abnahme des Fluorierungsgrades der Arylsubstituenten eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur verursacht, und ermöglicht die Abschätzung der Zersetzungstemperatur von Bis(2,6-difluorphenyl)xenon auf maximal 253 K. Daher werden die Untersuchungen nur bis zu dieser Temperatur durchgeführt.

Wird Xenondifluorid mit Trimethyl(2,6-difluorphenyl)silan im Verhältnis 1:2 fluorid-katalysiert umgesetzt, so tritt nach 48 Stunden Reaktionszeit bei 243 K im ^{19}F -NMR-Spektrum bei -102.3 ppm ein neues Signal geringer Intensität auf, das von Xenon-Satelliten

mit einer ${}^3J_{F^{129},Xe}$ -Kopplung von 35 Hz umgeben ist. Im anschließend aufgenommenen ${}^{129}\text{Xe}$ -NMR-Spektrum wird bei -2268 ppm, dem für die Diarylxenon(II)-Verbindungen typischen Bereich, ein Multiplett geringer Intensität detektiert, das Bis(2,6-difluorphenyl)xenon zugeordnet wird. Nach kurzzeitigem Erwärmen der Lösung auf 297 K, bei der Gasbildung eintritt, werden diese Signale nicht mehr detektiert.

Im Vergleich zu 1,3-Difluorbenzol wird der bereits in den vorherigen Kapiteln beschriebene, durch die Bindung zu Xenon verursachte entschirmende Einfluß auf die Resonanz der *ortho*-Fluoratome um 7.8 ppm beobachtet. Im Vergleich zu $[(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}]^+$, das im ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei -99.6 ppm absorbiert, tritt eine Hochfeldverschiebung um 2.7 ppm auf, so wie sie auch beim Vergleich von $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe}]^+$ mit $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ um 11 ppm beobachtet wird. Außerdem treten in den ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren die Resonanzen von 1,3-Difluorbenzol und 2,2',6,6'-Tetrafluorbiphenyl, sowie nicht abreagierter Edukte auf. Die Verlängerung der Reaktionszeit auf 72 Stunden führt nicht zu einer Erhöhung der Konzentration der Xenon-Verbindung, sondern zu einem Anstieg der Konzentration von 2,2',6,6'-Tetrafluorbiphenyl und 1,3-Difluorbenzol, den Zersetzungsprodukten der Diarylxenon-Verbindung. Dies läßt den Schluß zu, daß bei der Reaktionstemperatur, bei der eine Difluorphenylierung stattfindet, bereits Zersetzung der Xenon-Verbindung stattfindet.

Bei äquimolarem Einsatz von Tetramethylammoniumfluorid wird nach 48 Stunden Reaktionszeit bei 243 K die Bildung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid NMR-spektroskopisch beobachtet: im ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum wird das Signal der *ortho*-Fluoratome bei -100,6 ppm detektiert, das von Xenon-Satelliten mit einer ${}^3J_{F^{129},Xe}$ -Kopplung von 70 Hz umgeben ist. Zusätzlich wird die Resonanz des terminalen Fluor-Atoms bei -8.4 ppm detektiert, das von Xenon-Satelliten mit einer ${}^1J_{F^{129},Xe}$ -Kopplung von 3673 Hz umgeben ist. Im ${}^{129}\text{Xe}$ -NMR-Spektrum zeigt die Verbindung Resonanz bei -2018 ppm.

Gestützt werden die Ergebnisse dadurch, daß die Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid auf einem weiteren Reaktionsweg gelingt (siehe Kap. 2.5.1.0).

Die bereits beschriebenen Tendenzen der NMR-shifts der Arylxenonfluoride setzen sich bei (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid fort: verglichen mit 1,3-Difluorbenzol tritt eine Tieffeldverschiebung der Fluor-Resonanz um 9.2 Hz auf, im Vergleich zu $[(2,6-F_2C_6H_3)Xe]^+$ eine Hochfeldverschiebung um 1 ppm. Mit abnehmender Gruppenelektronegativität verringert sich der Betrag der $^1J_{F^{129}Xe}$ -Kopplung bis auf 3673 Hz, während die Lage der Xenon-Resonanz nur wenig variiert. Sowohl die Lage der ^{19}F -Resonanz des terminalen Fluor-Atoms als auch der Betrag der $^1J_{F^{129}Xe}$ -Kopplung erweisen sich als temperaturabhängig.

Versuche, durch Verwendung des nach *ab-initio*-Rechnungen reaktiveren Tri(*iso*-propyl)(2,6-difluorphenyl)silans (vgl. Kap. 2.4.3.0), die 2,6-Difluorphenylxenon-Verbindungen in höheren Ausbeuten darzustellen, führen nicht zum Erfolg. Auch bei einer Temperaturerhöhung bis 253 K liegen die Edukte nach 48 Stunden unverändert nebeneinander vor.

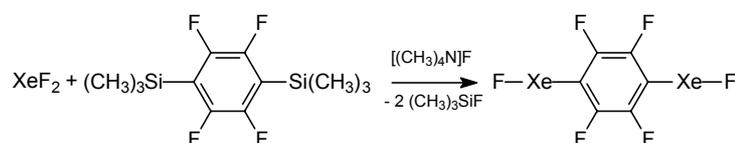
2.2.4.0 Reaktionen von Xenondifluorid mit Trimethyl(4-fluorphenyl)silan

Die aus den Umsetzungen der Trialkyl(fluorphenyl)silane gewonnenen Ergebnisse lassen erwarten, daß Trimethyl(4-fluorphenyl)silan noch weniger reaktiv gegenüber XeF_2 ist. Daher werden die Reaktionen bei einer Temperatur von 243 K bis 273 K durchgeführt. Die Bildung von $(CH_3)_3SiF$ als erstes Anzeichen für den Beginn einer Reaktion kann selbst nach 48 Stunden nicht beobachtet werden, die Edukte liegen unverändert nebeneinander vor.

Mögliche Ursache der Inaktivität des Silans ist die aus der niedrigen Gruppenelektronegativität der Monofluorphenyl-Gruppe resultierende geringere positive Partialladung des Siliciums. Eine nucleophile Addition des Fluorids zum pentakoordinierten Silicat wird somit erschwert. Die Darstellung einer monofluorierten Diarylxenon-Verbindung sollte daher auf diesem Wege nicht möglich sein.

2.2.5.0 Reaktionen von XeF₂ mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol)

Um Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen mit mehr als einem Xenon-Atom zu synthetisieren, wird 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol), das strukturell charakterisiert werden kann (Anhang C), Fluorid-initiiert mit Xenondifluorid in Dichlormethan umgesetzt (Schema 2.8). Primäres Synthesziel ist die Darstellung von 1,4-Bis(fluoroxenon)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol, der am einfachsten aufgebauten, aus den Reaktanden zugänglichen Verbindung dieses Typs.



Schema 2.8

Dazu wird XeF₂ und eine katalytische Menge [(CH₃)₄N]F mit einem 2.5 fachen Überschuß an Silan bei 195 K umgesetzt. Sowohl in den ¹⁹F-, als auch den ¹²⁹Xe-NMR-Spektren tritt eine Vielzahl von Signalen auf (Abbildung 2.8).

Die Signale im ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Im Bereich von -1900 ppm bis -2050 ppm treten Verbindungen des Typs F-Xe-R_f auf (Tabelle 2.4). Es lassen sich acht Dubletts von Multipletts identifizieren, die jeweils ¹J_{F¹²⁹Xe}-Kopplungen von etwa 4000 Hz aufweisen. Außerdem treten die Resonanzen von vier Verbindungen auf, die im typischen Bereich der zweifach arylierten Xenon(II)-Verbindungen bei -2300 ppm liegen. Während die Signale der terminalen Fluoratome im ¹⁹F-NMR-Spektrum, aufgrund der ¹J_{F¹²⁹Xe}-Kopplungen, z.T. den jeweiligen Xenonfluoriden zugeordnet werden können, ist eine Identifizierung der Signale im aromatischen Bereich aufgrund vielfacher Überlagerung unmöglich. Eine langsame Temperaturerhöhung von 203 K auf 223 K führt zur Zersetzung einiger der Xenon-haltigen Substanzen, gleichzeitig wird ¹²⁹Xe-NMR-spektroskopisch die Bildung neuer Xenon-Verbindungen beobachtet.

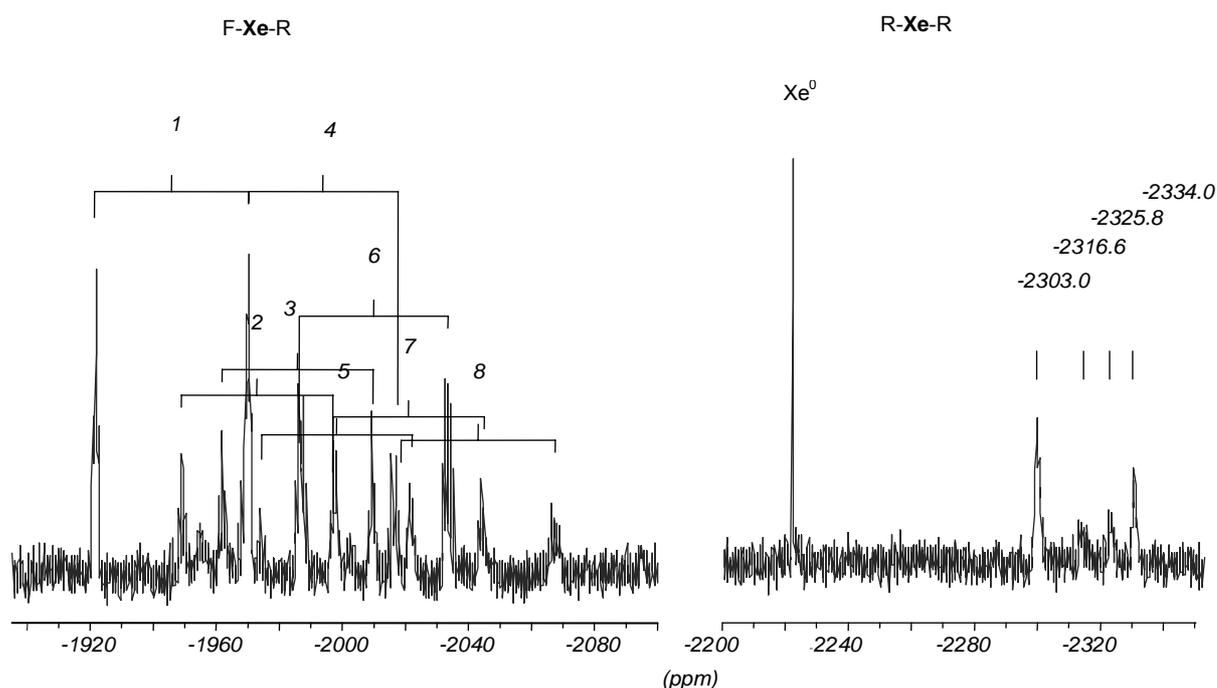


Abbildung 2.8: ^{129}Xe -NMR-Spektrum der Umsetzung von XeF_2 mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in CH_2Cl_2 , Messtemperatur 213 K; chemische Verschiebungen und Kopplungen siehe Tabelle 2.4, das Signal von elementarem Xenon ist eingespiegelt.

Tabelle 2.4

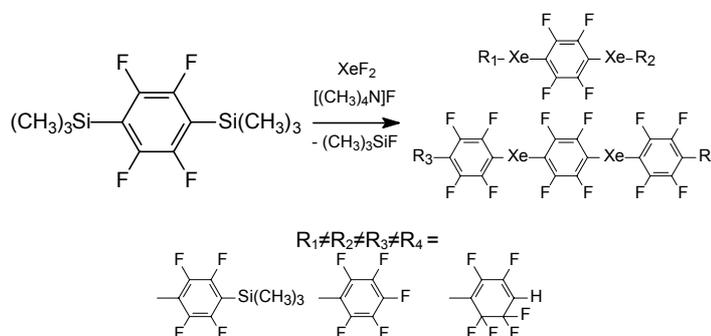
Peak-Nr.	$\delta(^{129}\text{Xe})$ [ppm]	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ [Hz]
1	-1945.9	4033
2	-1973.2	4017
3	-1986.0	4002
4	-1993.4	3830
5	-1998.4	3958
6	-2010.2	3830
7	-2021.3	3908
8	-2043.2	4060

Außerdem nimmt die Anzahl der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum zu, was auf die Bildung von Zersetzungsprodukten hindeutet. Es ist somit nicht möglich, durch selektive Zersetzung Produktgemische konstanter Zusammensetzung mit einer geringeren Anzahl an Xenon-Verbindungen zu erhalten. Allerdings gelingt durch Aufnahme von HSQC($^{129}\text{Xe}/^{19}\text{F}$)-NMR-Spektren, optimiert auf die $^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ - (4020 Hz) und die $^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung (80 Hz), der Nachweis der Strukturelemente F-Xe-R und

F-Xe-(2,3,5,6- F_4C_6)-R (Abbildung der Spektren siehe Kap. 5.2.5.0).

Der Beweis, daß auch „Xe-(2,3,5,6-F₄C₆)-Xe“-Einheiten vorliegen, gelingt hingegen nicht. Um diesen NMR-spektroskopisch zu führen, muß die Entartung des ¹²⁹Xe-(2,3,5,6-F₄C₆)-¹³¹Xe-Spinsystems aufgrund der unterschiedlichen Xenon-Isotopenverteilung nachgewiesen werden. Voraussetzung dafür ist die selektive Darstellung der Xenon-Verbindungen in ausreichend konzentrierten Lösungen. Daher wird versucht, durch Variation der Stöchiometrie und des Lösungsmittels eine ausreichende Selektivität der Reaktion zu erhalten. Doch weder im Überschuß eingesetztes XeF₂, noch 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol), führt zur Bildung nur einer Xenon-Verbindung, sondern jeweils zu Gemischen Xenon-haltiger Produkte. Außerdem werden trotz genauer Einhaltung der Reaktionsbedingungen bei Wiederholung der Experimente keine konstanten Produktverhältnisse erhalten.

Eine Ursache der Bildung der unterschiedlichen Xenon-Verbindungen ist das Vorliegen von jeweils zwei reaktiven Zentren von Xenondifluorid und 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol), wodurch ein selektiver Verlauf der Reaktion nicht vorgegeben ist (Schema 2.9):



Schema 2.9

Zum jetzigen Zeitpunkt kann allein die Anzahl an Xenon-Verbindungen, mit für den Perfluoraryl-Xenon-Verbindungen typischen chemischen Verschiebungen und Kopplungen, als indirekter Beweis für die Bildung von Verbindungen mit „-Xe-Ar-Xe“-Einheiten gewertet werden.

Eine selektive Synthese einer Verbindung mit zwei Xenon-Atomen erscheint durch das im Rahmen dieser Arbeit dargestellte $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ möglich (siehe Kap. 2.5.1.0). Das terminale Fluor-Atom ist ausreichend reaktiv, um durch Fluorid-initiierte Reaktion mit Trimethylarylsilanen, Arylierungen einzugehen (siehe Kap. 2.5.2.9). Auch sind bei dieser Substanz die oxidativen Eigenschaften weitaus geringer ausgeprägt als bei Xenondifluorid, so daß eine geringere Anzahl an Nebenprodukten zu erwarten ist.

2.2.6.0 Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Daten der Xenon-Verbindungen vom Typ $\text{Xe}(\text{Ar}_F)_2$ und $(\text{Ar}_F)\text{XeF}$

Tabelle 2.5: Zusammenfassung der ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopischen Daten der Xenon-Verbindungen vom Typ $\text{Xe}(\text{Ar}_F)_2$

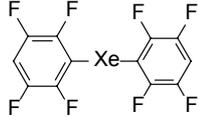
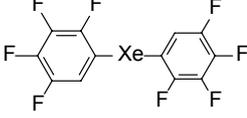
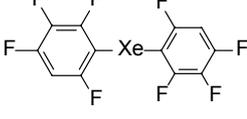
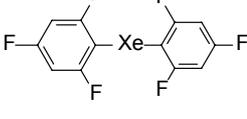
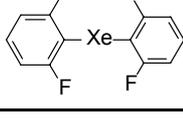
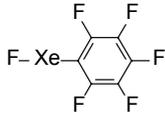
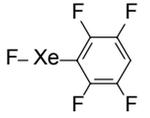
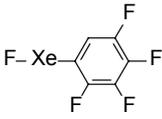
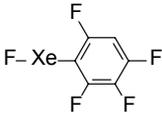
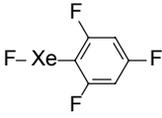
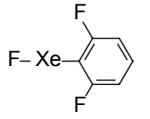
Verbindung	$\delta(^{129}\text{Xe})$ [ppm]	$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]	Kopplungen [Hz]	LM/T [K]	Lit.
	-2376	-131.4 (2,6-F) -158.4 (3,5-F) -153.4 (4-F)	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 45$ $^4J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 34.7$ $^5J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 9.5$	$(\text{CD}_3)_2\text{CO} / 243$	[75, 95]
	-2380	-128.3 (2,6-F) -139.2 (3,5-F)	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 42$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 213$	
	-2379	-131.2 (2-F) -138.0 (5-F) -152.3 (4-F) -161.3 (3-F)	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 39$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 203$	
	-2374	-112.6 (6-F) -114.9 (4-F) -130.6 (2-F) -163.1 (3-F)	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 37$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 203$	
	-2409	-100.0 (2,6-F) -100.8 (4-F)	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 43$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 193$	
	-2268	-102.3 (2,6-F)	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 35$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 203$	

Tabelle 2.6: Zusammenfassung der ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopischen Daten der Xenon-Verbindungen vom Typ $(\text{Ar}_F)\text{XeF}$

Verbindung	$\delta(^{129}\text{Xe})$ [ppm]	$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]	Kopplungen [Hz]	LM/T [K]	Lit.
	-2004	4.5 (F–Xe) -129.3 (2,6–F) -157.8 (3,5–F) -148.4 (4–F)	$^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 4099$ $^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 40$	AN / 243	[75, 95]
	-2028.5	-3.0 (F–Xe) -123.0 (2,6–F) -140.8 (3,5–F)	$^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 3883$ $^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 40$	CH_2Cl_2 / 193	
	-2011	-0.4 (F–Xe) -130.5 (2–F) -139.0 (5–F) -155.6 (4–F) -159.9 (3–F)	$^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 4021$ $^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 41$	CH_2Cl_2 / 203	
	-2043	-4.3 (F–Xe)	$^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 3865$ $^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 66$	CH_2Cl_2 / 203	
	-2089 -2100(243 K)	-6.7 (F–Xe) -98.1 (2,6–F) -99.8 (4–F)	$^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 3729$ $^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 66$	CH_2Cl_2 / 193	
	-2018	-8.4 (F–Xe) -100,6 (2,6–F)	$^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 3673$ $^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 70$	CH_2Cl_2 / 203	

2.3.0.0 Versuche zur Darstellung von Phenylxenon-Verbindungen

Nur zwei Phenyl-Edelgas-Verbindungen werden in der Literatur beschrieben: $[(C_6H_5)^{131}Xe]^+$, dargestellt durch β -Zerfall von $C_6H_5^{131}I$, wird von V. D. NEFEDOV, M. A. TOROPOVA und A. V. LEVCHENKO als eine bei 273 K in wässriger Perchlorsäure für zwei Wochen stabile Verbindung charakterisiert,^[43] in der Gasphase gelingt M. Speranza bei Studien des β -Zerfalls von tritiiertem Benzol der Nachweis von $[He(C_6H_5)]^+$.^[113] Berechnungen zu den Phenyledelgas-Kationen der Elemente He, Ne, Ar, weisen diese als exotherme Verbindungen aus und zeigen, daß die Polarisierbarkeit der Edelgase einen bedeutenden Einfluß auf die Stabilität der Kationen hat.^[114]

Ausgehend von der Synthese des $[Xe(C_6F_5)]^+$,^[51] führen systematische Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen mit Substituenten geringerer Gruppenelektro negativität, wie $[Xe(2-FC_6H_4)]^+$,^[54] $[Xe(4-FC_6H_4)]^+$ ^[54] und $[Xe(4-ClC_6H_4)]^+$,^[57] deren Zersetzungspunkte unterhalb von 273 K liegen. Durch Umsetzungen von XeF_2 mit $B(C_6H_5)_3/BF_3 \cdot (CH_3)_2O$ (CH_2Cl_2 , 233 K),^[89] $(CH_3)_3Si(C_6H_5)/CsF$ (CH_3CN , 273 K - 293 K),^[73] $(C_6H_5)MgBr$ ($(C_2H_5)_2O$, 293 K),^[115] $(CH_3)_3Si(C_6H_5)$ (C_6F_6 , 293 K),^[107] sowie $(CH_3)_3Sn(C_6H_5)$ (CH_2Cl_2 , $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ (Kat.), 293 K)^[69] gelingt die Darstellung einer Phenylxenon(II)-Verbindung nicht.

Mit dem Ziel der Darstellung von Diphenylxenon und Phenylxenonfluorid soll die Reaktion von Xenondifluorid mit unterschiedlichen Phenylderivaten untersucht werden. Zur Auswahl

Tabelle 2.7: *ab-initio*-berechnete NBO-Partial- und -Gruppenladungen ausgewählter Phenylderivate (B3LYP/6-311G).

	M	$(C_6H_5)^-$	$\Delta(M-C_1)$
$(CH_3)_3Si-$ 	1.255	-0.318	1.152
$(iPr)_3Si-$ 	1.436	-0.424	1.306
F_3Si- 	1.867	-0.330	1.334
$Li-$ 	0.582	-0.582	0.389

geeigneter Edukte und zur Abschätzung ihrer Phenylisierungseigenschaften werden an den geometrieoptimierten Strukturen (B3LYP/6-311G) NBO-Populationsanalysen durchgeführt (Tabelle 2.7). Demnach sollte Tri(*iso*-propyl)phenylsilan verglichen mit Trimethylphenylsilan eine erhöhte Reaktivität bezüglich einer nucleophilen Addition durch F^- aufgrund der erhöhten positiven Ladung am Si-Zentrum aufweisen.

Die Verwendung von $F_3SiC_6H_5$ in Reaktion mit XeF_2 erscheint sowohl aufgrund der höchsten positiven Ladung des Silicium-Zentrums aller untersuchten Phenylderivate, als auch der am stärksten polarisierten Si-C₆H₅-Bindung, besonders erfolgversprechend.

Diese Faktoren sind bei LiC_6H_5 nicht in dem Maße ausgeprägt. Umsetzungen mit der Verbindung erscheinen aber dennoch sinnvoll, da die starke Vorprägung des Phenyl-Anions die Übertragung einer Phenylgruppe im Fall eines Reaktionsmechanismus über vorwiegend ionische Zwischenstufen begünstigen sollte.

2.3.1.0 Reaktionen von XeF_2 mit $R_3SiC_6H_5$ ($R=CH_3, iPr$)

Zunächst wird die Umsetzung von Xenondifluorid, Tetramethylammoniumfluorid und Trimethylphenylsilan untersucht. Dabei setzt sich der Trend der rückläufigen Reaktivität der Silane des Typs $(CH_3)_3SiAr$ mit abnehmender Fluorsubstitution der Arylgruppe bezüglich ihrer Eignung als Arylgruppenüberträger fort: weder eine Temperaturerhöhung auf bis zu 273 K, noch Reaktionszeiten von bis zu 48 Stunden führen zu Reaktionsbedingungen, unter denen der Nachweis einer Xenon-Verbindung gelingt. Auch Umsetzungen mit Tri(*iso*-propyl)phenylsilan, das gemäß NBO-Populationsanalyse eine erhöhte Reaktivität gegenüber einer nucleophilen Addition aufweisen sollte (Tabelle 2.7, Seite 36), ergeben keinen Anhaltspunkt auf eine Reaktion mit XeF_2 . Als Grund für diesen experimentellen Befund kann eine Zersetzung eventuell gebildeter Xenon-Spezies aufgrund zu hoher Reaktionstemperaturen ausgeschlossen werden. Da bei keiner Umsetzung die Bildung von $(CH_3)_3SiF$, bzw. $(iPr)_3SiF$ als Anzeichen einer Reaktion nachgewiesen wird, kann eine der Bildung der Xenon-Verbindungen notwendigerweise vorausgehende Fluorid-Addition an die Phenylsilane nicht stattgefunden haben (vgl. Kap. 2.4.4.0).

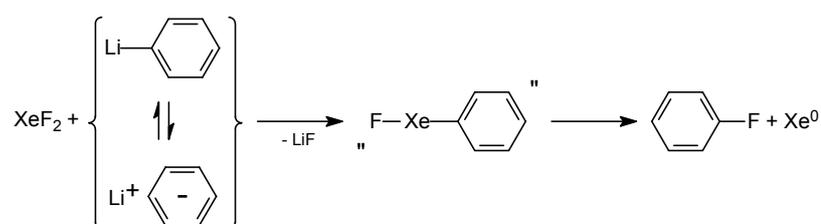
2.3.2.0 Reaktionen von XeF₂ mit LiC₆H₅

Versuche, Organolithium-Verbindungen als Reagenzien zur Darstellung von Xe(II)-Verbindungen zu verwenden, führten zur Darstellung der ersten Alkinylxenon(II)-Verbindungen.^[72] Bei Umsetzungen mit Li(2,6-Cl₂C₆H₃) und Li(2,6-(O(CH₃)₂)C₆H₃) konnten hingegen keine Xenon-Spezies nachgewiesen werden.^[57, 80]

Bei einer Reaktion von XeF₂ mit LiC₆H₅ sollte die Bildung der Li-F-Bindung, die um 8 kJ · mol⁻¹ stärker als die Si-F-Bindung ist,^[58] sowie die Bildung des unter den Reaktionsbedingungen unlöslichen Lithiumfluorids, eine Phenylierung ermöglichen.

Wie die aus der NBO-Populationsanalyse erhaltene Elektronendichteverteilung zeigt (Tabelle 2.7, Seite 36), ist die Li-C(1)-Bindung nicht so polar wie die der Silane. Die Bildung eines Phenylanions ist hingegen am stärksten vorgeprägt und wirkt begünstigend für den Fall einer über ionische Zwischenstufen verlaufenden Bildung eines Xenon-Phenyl-Derivates.

Xenondifluorid, vorgelöst in Dichlormethan, wird mit einer Phenyllithium-Lösung in Hexan in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 bei 195 K gemäß Schema 2.10 umgesetzt:



Schema 2.10

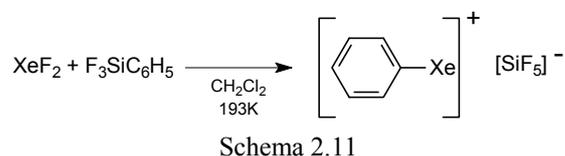
Bei Zugabe im Argon-Gegenstrom kommt es zu einer heftigen, von Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches und Bildung von Gasblasen begleiteten Reaktion. Das anschließend aufgenommene ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt die selektive Bildung von Fluorbenzol, XeF₂ wird nicht mehr nachgewiesen. In den über einen Bereich von -800 ppm bis -3200 ppm aufgenommenen ¹²⁹Xe-NMR-Spektren kann nur die Resonanz von elementarem Xenon nachgewiesen werden. Um einen kontrollierten Reaktionsverlauf zu erreichen und eine Zersetzungsreaktion unter möglicher Beteiligung des Hexans zu vermeiden, wird in einem

weiteren Versuch Phenyllithium als Feststoff mit einer Xenondifluorid-Lösung in Dichlormethan nahe seines Gefrierpunktes zur Reaktion gebracht. Die Reaktion führt diesmal nicht zu einer Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches, die NMR-spektroskopische Untersuchung der Umsetzung weist Fluorbenzol als Hauptprodukt der Reaktion aus und ergibt keinen Hinweis auf die Bildung einer Xenon-Phenyl-Verbindung.

Die Bildung von Fluorbenzol als Hauptprodukt der Reaktionen ist möglicherweise auf den Zerfall eines nach erfolgreichem Ligandenaustausch gebildeten $(C_6H_5)XeF$ zurückzuführen (Schema 2.10). Eine direkte Fluorierung des Aromaten ist auszuschließen, da ^{19}F -NMR-spektroskopisch die damit bedingte Bildung von Fluorwasserstoff nicht beobachtet wird. Zudem zeigen Untersuchungen der Reaktion von XeF_2 mit Benzol, daß erst bei Temperaturen oberhalb von 298 K eine direkte Fluorierung HF-katalysiert eintritt.^[116]

2.3.3.0 Reaktionen von XeF_2 mit $F_3SiC_6H_5$

Wie sich aus der NBO-Populationsanalyse ergibt (Tabelle 2.7, Seite 36), ist die Si-C(1)-Aryl-Bindung in $F_3SiC_6H_5$ im Vergleich zu $(CH_3)_3SiC_6H_5$ und $(i-C_3H_7)_3SiC_6H_5$ stärker polarisiert, was sich begünstigend auf die Spaltung einer Si-Aryl-Bindung auswirken sollte. Daher wird die Reaktion mit Xenondifluorid ohne Zugabe von $[(CH_3)_4N]F$ untersucht, um zu überprüfen, ob das Silan als Phenylierungsmittel reagiert (Schema 2.11):



Sofort nach Zugabe des Silans zu in Dichlormethan gelöstem XeF_2 bei 195 K tritt eine Grünfärbung der Reaktionslösung ein. Im ^{19}F -NMR-Spektrum läßt sich neben den nicht vollständig abreagierten Edukten, als Hauptprodukt der Umsetzung Fluorbenzol identifizieren. Weiterhin wird das Signal von $[SiF_5]^-$ in geringer Intensität neben weiteren unbekanntem Verbindungen detektiert. Das ^{129}Xe -NMR-Spektrum weist ein

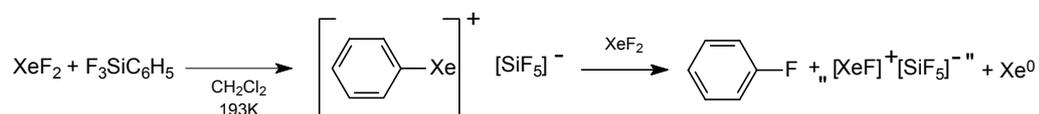
intensitätsschwaches, breites Signal bei -1903 ppm mit einer Halbwertsbreite von ca. 50 Hz auf, das keiner bisher bekannten Xenon-Verbindung zugeordnet werden kann.

Um sicherzustellen, daß das Signal echt ist, wird ein weiteres ^{129}Xe -NMR-Spektrum mit einem verschobenen Aufnahmebereich aufgenommen. Darin tritt erneut das Signal bei -1903 ppm auf, so daß eine Einspiegelung ausgeschlossen werden kann. Allerdings ist anhand der unterschiedlichen integralen Signalintensitäten der beiden Spektren zu beobachten, daß bereits innerhalb der Messzeit von ca. 60 Minuten eine deutliche Zersetzung bei 193 K der Xenon-Verbindung stattgefunden hat. Nach kurzzeitigem Erwärmen auf 233 K tritt bei erneuter Aufnahme eines ^{129}Xe -NMR-Spektrums das Signal der neuen Xenon-Verbindung nicht mehr auf, stattdessen wird nur die Resonanz von elementarem Xenon detektiert.

Die Instabilität der Verbindung und die Lage der Xenon-Resonanz, die der von $[\text{Xe}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)]^+$ und $[\text{Xe}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)]^+$ ähnelt, läßt sich mit der Annahme erklären, daß es sich bei der beobachteten Verbindung um gemäß Schema 2.11 gebildetes $[\text{Xe}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$ handelt. Als mögliches Anion ist $[\text{SiF}_5]^-$ in Betracht zu ziehen.

Um dieses Postulat zu verifizieren, beispielsweise durch die Beobachtung einer ^1H - ^{129}Xe -Kopplung, werden von dem Reaktionsgemisch ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Da in dem Bereich aromatischer Protonen vielfache Signal-Überlagerungen - u. a. mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ - auftreten, kann die vermutete Bildung der Xenon-Phenyl-Verbindung nicht weiter verifiziert werden.

Lediglich die Bildung von Fluorbenzol als Hauptprodukt der Umsetzung läßt auf $[\text{Xe}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$ als Intermediat der Reaktion schließen, daß beispielsweise gemäß Schema 2.12 mit XeF_2 abreagieren könnte:



Schema 2.12

Das hierbei formulierte Monofluorxenon(II)-Kation sollte allerdings nicht von dem Pentafluorsilicat-Anion in ausreichendem Maße stabilisiert werden und sich unter den Reaktionsbedingungen zersetzen. Zwar ist bekannt, daß die Verbindungen des $[\text{XeF}]^+$ intensiv

grüne Lösungen ergeben, aber die ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-Spektren in den entsprechenden Bereichen ergeben keinen Hinweis darauf, daß diese auch in dem hier untersuchten System auftreten.

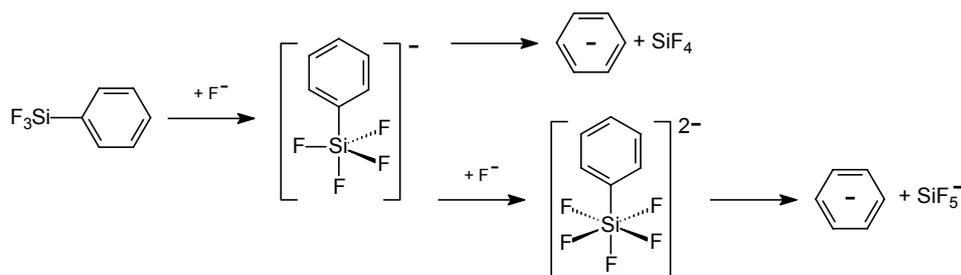
Um die Bildung von Nebenprodukten, die in diesem Bereich Resonanzen aufweisen, zu unterdrücken, soll untersucht werden, ob durch Umsetzung von XeF_2 mit $[\text{F}_4\text{SiC}_6\text{H}_5]^-$, bzw. $[\text{F}_5\text{SiC}_6\text{H}_5]^{2-}$ ebenfalls Hinweise auf die Bildung einer Phenyl-Xenon-Verbindung erhalten werden.

2.3.4.0 Reaktionen von XeF_2 mit $\text{F}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$

Im Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Phenylsilane, weist den NBO-Berechnungen zufolge das Silicium-Atom in $\text{F}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ eine erhöhte positive Partialladung auf. Da eine Abschirmung des Siliciums durch sterisch anspruchsvolle Substituenten wie bei $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ nicht auftritt (siehe Kap. 2.4.3.0 und 2.4.4.0), kann es unter nucleophiler Addition von Fluoridionen unter Bildung der penta- und hexakoordinierten Silicate $[\text{F}_4\text{SiC}_6\text{H}_5]^-$ ^[117] und $[\text{F}_5\text{SiC}_6\text{H}_5]^{2-}$ ^[118] reagieren. Das Pentafluorphenylsilicat konnte bereits in Form von Ammonium- und Kaliumsalzen isoliert werden und erweist sich bei Phenylierungen von Antimon-, Quecksilber-, Silber-, Kupfer- und Gold-Verbindungen als reaktiver als das Silan selbst. ^[119-121]

Im Hinblick auf die angestrebte Synthese einer Phenylxenon-Verbindung soll daher die Reaktion von XeF_2 mit den Fluorphenylsilicaten untersucht werden.

Um zu klären, ob die dazu notwendige Bildung eines Phenyl-Anions in thermodynamisch kontrollierter Reaktion möglich und welches der beiden Silicate dabei als Phenylgruppenüberträger wirkungsvoller ist, werden als erster Anhaltspunkt die Energieprofile der Reaktionen gemäß Schema 2.13 nach vorheriger Geometrieoptimierung (B3LYP/6-311) berechnet:



Schema 2.13

Nicht in Betracht gezogen werden dabei mögliche fluorverbrückte Zwischenstufen oder ein Radikal-Mechanismus. Aus dem, unter Berücksichtigung der Nullpunktschwingungsenergien resultierenden Reaktionsprofil (Abbildung 2.9), läßt sich ableiten, daß die Bildung eines Phenylanions über $[\text{F}_5\text{SiC}_6\text{H}_5]^{2-}$ als entscheidende Zwischenstufe verlaufen sollte, das gegenüber $[\text{F}_4\text{SiC}_6\text{H}_5]^-$ um 4.25 kJ/mol stabiler ist. Die Dissoziation von $[\text{F}_4\text{SiC}_6\text{H}_5]^-$ in $[\text{C}_6\text{H}_5]^-$ und SiF_4 verläuft endotherm und kann unter den Reaktionsbedingungen nicht stattfinden. Hingegen ist das hexakoordinierte Silicat gegenüber einem Zerfall in $[\text{C}_6\text{H}_5]^-$ und $[\text{SiF}_5]^-$ thermodynamisch instabil und daher als Phenylgruppenüberträger geeignet. Aus der Energiebilanz der Gesamtreaktion folgt, daß nur die Ausbildung von zwei Si-F-Bindungen einen zur Bildung des Carbanions ausreichenden Energiegewinn ergibt.

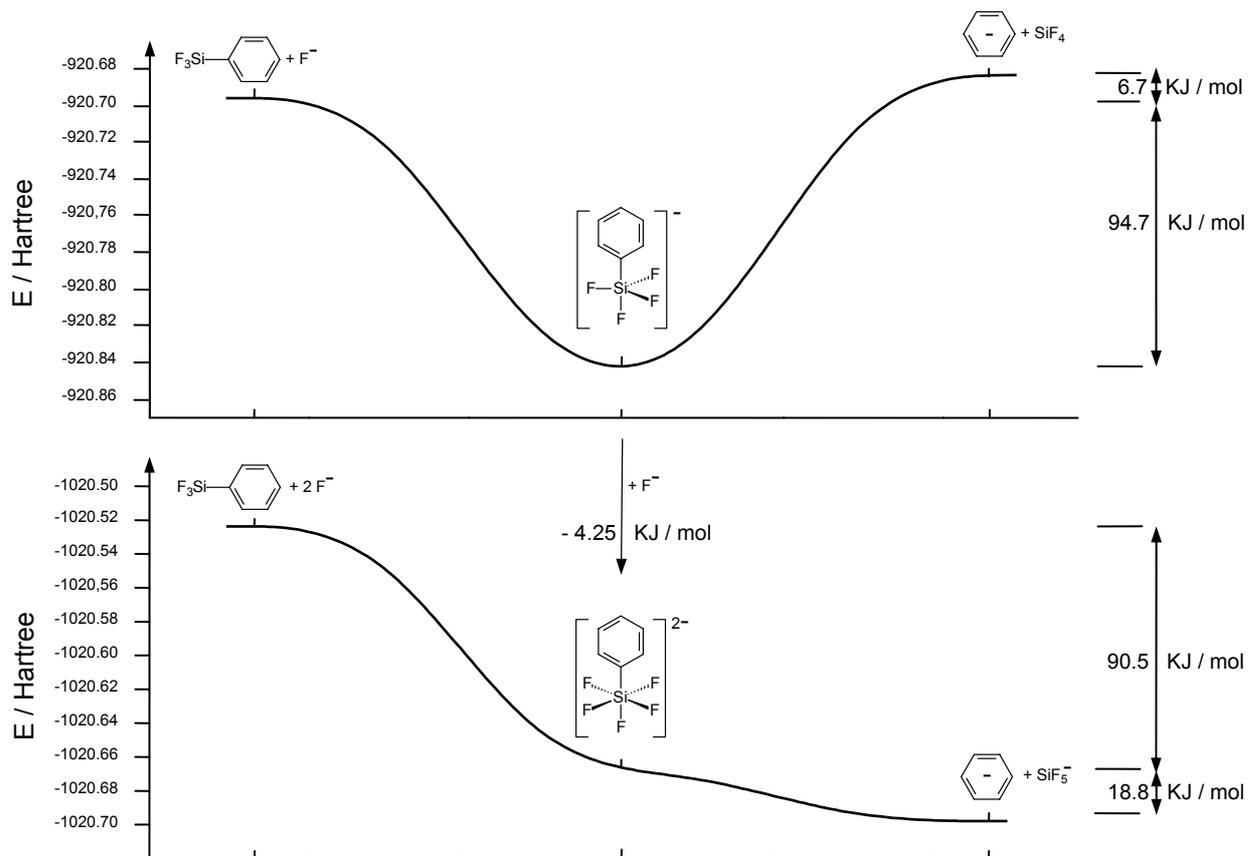
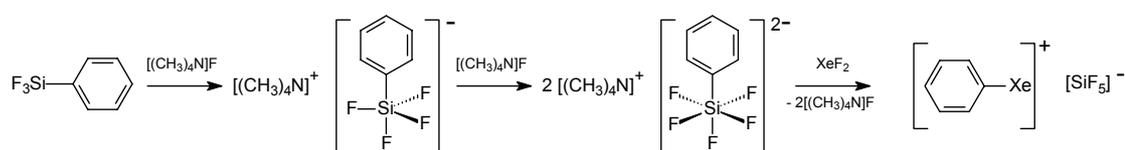


Abbildung 2.9: Reaktionsprofil zu Schema 2.14. Den Energieberechnungen liegen optimierte Geometrien (B3LYP/6-311) zugrunde, alle Werte sind um die Nullpunktschwingungsenergien berichtigt.

Dieses Ergebnis trägt neben den bereits diskutierten elektronischen und kinetischen Faktoren zum Verständnis der experimentellen Resultate bei, daß sich die Trimethyl- und Triisopropylsilane $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ und $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ auch Fluorid-initiiert nicht als Phenylierungsreagenzien eignen: unter der Prämisse, daß aus sterischen Gründen nur die Bildung eines pentakoordinierten Silicates durch Reaktion mit Fluoridionen gelingt, ist die Bildung eines Phenyl-Anions aufgrund der Ausbildung nur einer Si-F-Bindung energetisch nicht möglich.

Unter Berücksichtigung der theoretischen Ergebnisse wird gemäß Schema 2.15 zunächst Trifluorphenylsilan mit dem zweifachen Überschuß $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in Dichlormethan bei 293 K umgesetzt. Nach Abschluß der Reaktion wird bei 195 K zu der klaren, farblosen Lösung Xenondifluorid, vorgelöst in Dichlormethan, zugegeben.



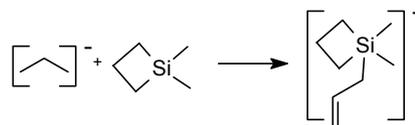
Schema 2.15

Wie bereits bei der Reaktion ohne Fluorid-Zugabe (vgl. Kap. 2.3.3.0), tritt sofortige Grünfärbung der Reaktionslösung ein. Das ^{19}F -NMR-Spektrum einer Probe der Umsetzung weist neben dem Signal von nicht vollständig abreagiertem XeF_2 die Signale von Fluorbenzol und $[\text{SiF}_5]^-$ auf. Weiterhin treten Signale von Nebenprodukten auf, deren Lage auf Fluor-Kerne in chemischer Umgebung eines aromatischen Systems deutet. Im ^{129}Xe -NMR-Spektrum tritt das ebenfalls bei der Reaktion ohne Fluorid-Zugabe beobachtete Signal einer Xenon-Verbindung bei -1903 ppm auf. Um das Postulat, daß es sich bei der beobachteten Verbindung um $[\text{Xe}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$ handelt (vgl. Kap. 2.3.3.0), zu verifizieren, wird die Probe ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Aufgrund von Signalüberlagerungen im aromatischen Bereich kann jedoch keine weiterführende Information zur Beschaffenheit der Verbindung gewonnen werden. Daher wird versucht, durch die Aufnahme eines $^{129}\text{Xe}\{^1\text{H}\}$ -DEPT45-NMR-Spektrums nachzuweisen, daß es sich bei der Verbindung tatsächlich um eine Xenon-Phenyl-Verbindung handelt. Aufgrund der kurzen Lebensdauer der Xenon-Spezies gelingt dies jedoch nicht.

Da die 2,6-Difluorphenyl-Gruppe einen stabilisierenden Effekt auf Xenon-Verbindungen ausübt, soll unter Berücksichtigung der hier gewonnenen Ergebnisse untersucht werden, ob in Reaktion von $(2,6-\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ mit $\text{F}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ eine Phenylxenon-Verbindung größerer Stabilität synthetisiert werden kann (siehe Kap. 2.5.3.0).

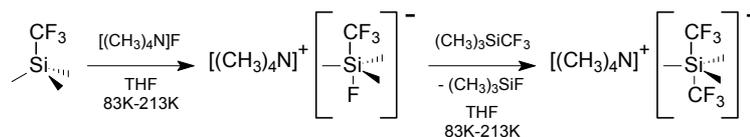
2.4.0.0 Versuche zur Synthese von Arylsilicaten

Die erste pentakoordinierte Silicium-Verbindung mit fünf Si-C-Bindungen wurde von DAMRAUER et al. nachgewiesen (Schema 2.16).^[122]



Schema 2.16

Bei der Reaktion von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ (Schema 2.17) konnten die Silicate $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)\text{F}]^-$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ NMR-spektroskopisch,^[77] sowie letzteres kristallographisch charakterisiert werden.^[104]



Schema 2.17

In Analogie wird bei der Synthese von $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ durch Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ ein monoaryliertes C_6F_5 -Silicat - $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$ - postuliert, das in einem Folgeschritt mit XeF_2 reagiert.^[75, 95]

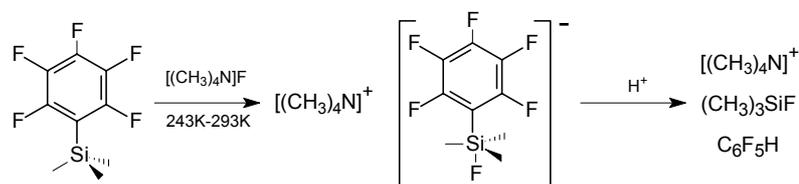
Mit der Zielsetzung, Reaktionsbedingungen zu finden, die die direkte Beobachtung eines Arylsilicates ermöglichen, werden die Reaktionen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiAr}$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$, 2,3,5,6- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$, 2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$, C_6H_5) mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Außerdem wird untersucht, ob die Ursache für die Reaktionsträgheit, bzw. Inaktivität von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ bei direkter Umsetzung mit XeF_2 darin begründet ist, daß bei den tiefen Reaktionstemperaturen, bei denen die jeweiligen Xenon-Verbindungen stabil sind, die Silicatbildung nicht stattfindet.

Daher werden auch Reaktionstemperaturen bis zu 293 K in Betracht gezogen, die über den experimentell ermittelten Zersetzungstemperaturen der Xenon-Verbindungen liegen. Eventuell gebildete Silicate sollen dann gezielt mit XeF_2 bei tiefer Temperatur umgesetzt werden.

Aufgrund des sterischen Anspruchs bei einer Pentakoordination am Siliciumzentrum ist die Bildung eines Fluorosilicates mit nur einem aromatischen Substituenten wahrscheinlich. Daher wurden Umsetzungen zur NMR-spektroskopischen Untersuchung mit einem Überschuß an Tetramethylammoniumfluorid durchgeführt. Reaktionen, aus denen die Reaktionsprodukte isoliert wurden, wurden äquimolar durchgeführt, um zu vermeiden, daß die aus den Umsetzungen isolierten Feststoffe nicht abreagiertes $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ enthalten.

2.4.1.0 Umsetzungen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ mit Trimethylpentafluorphenylsilan

Obwohl die Färbungen der Reaktionslösungen der Umsetzungen mit Trimethylpentafluorphenylsilan in THF, Diglyme und Dichlormethan Hinweis auf eine Reaktion mit Tetramethylammoniumfluorid geben (Schema 2.18), werden weder ^{19}F - noch ^{29}Si -NMR-spektroskopische Hinweise auf die Bildung eines Trimethyl(pentafluorphenyl)-fluorosilicates gefunden.



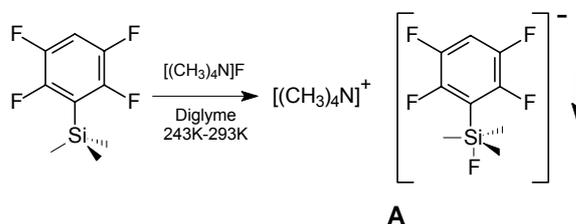
Schema 2.18

^{29}Si -NMR-spektroskopisch kann nur $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ in geringen Mengen nachgewiesen werden. Im Laufe der Reaktionen ist die Bildung eines weißen Feststoffes zu beobachten, gleichzeitig nehmen die Signalintensitäten des Silans im ^{19}F -NMR-Spektrum ab.

Zugabe von XeF_2 zu einer feststoffhaltigen Probe der Reaktion in Dichlormethan führt in heterogener Reaktion zur Bildung von $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Dies legt den Schluß nahe, daß es sich bei dem Feststoff um $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ handeln kann, die Substanz aber unter den Reaktionsbedingungen unlöslich und damit NMR-spektroskopisch nicht nachzuweisen ist. Der weiße Feststoff kann durch Abdestillieren des CH_2Cl_2 im Vakuum isoliert werden. Er erweist sich unter Inertbedingungen als bei Raumtemperatur stabil. Auch in Aceton und Acetonitril ergeben die ^{19}F -NMR-spektroskopischen Untersuchungen keine Löslichkeit der Substanz. In den ^{19}F -NMR-Spektrum werden Resonanzen von $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ beobachtet. Ihre Bildung läßt sich durch Reaktion des Silicates mit Spuren von Wasser oder Protonen der Lösungsmittel erklären (Schema 2.18).

2.4.2.0 Umsetzungen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ mit Trimethyl(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)silan

Mit dem Ziel der Darstellung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{F})(2,3,5,6-\text{F}_4\text{C}_6\text{H})]$ wird $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,3,5,6-\text{F}_4\text{C}_6\text{H})$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in Diglyme gemäß Schema 2.19 umgesetzt:

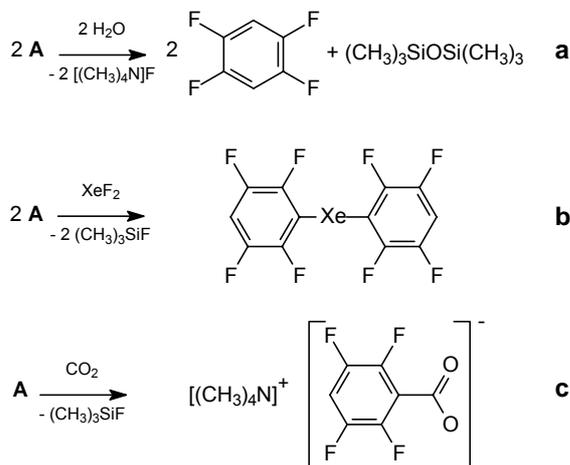


Schema 2.19

Durch Abdestillieren der flüchtigen Komponenten kann ein weißer Feststoff aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, der sich in allen untersuchten Lösungsmitteln als unlöslich erweist. Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Suspension dieser Substanz in CH_2Cl_2 weist keine

Signale des eingesetzten Silans auf.

Folgende Reaktionen deuten darauf hin, daß es sich bei dem isolierten Feststoff um $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{F})(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})]$ handelt:



Schema 2.20

Spuren von Wasser führen zur Bildung von 1,2,4,5- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}_2$ (Schema 2.20, a). In einer heterogenen Reaktion mit XeF_2 kann die Bildung von $\text{Xe}(\text{2,3,5,6-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$ ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Schema 2.20, b).

Mit CO_2 reagiert der Feststoff unter Silanabspaltung und Carboxylierung zu dem bisher nicht in der Literatur beschriebenen Tetramethylammonium-2,3,5,6-tetrafluorobenzoat (Schema 2.20, c), das strukturell charakterisiert wird (Anhang B). Analoge Fluorid-katalysierte Reaktionen von Trimethylarylsilanen mit CO_2 werden von F. EFFENBERGER und W. SPIEGLER an Trimethyl(2-nitrophenyl)- und -(2-chlorphenyl)silan beobachtet.^[123]

2.4.3.0 Umsetzungen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ mit Trimethyl(2,6-difluorphenyl)- und Tri(*iso*-propyl)(2,6-difluorphenyl)silan

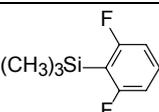
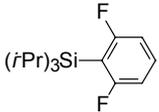
Wie die bisherigen Untersuchungen zeigen, ist die Reaktivität des $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ gegenüber der nucleophilen Addition von Fluoridionen im Vergleich zu den Silanen mit Arylsubstituenten höheren Fluorierungsgrades erniedrigt.

Zur Darstellung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{F})]$ wird Trimethyl(2,6-difluorphenyl)silan mit einer Lösung von Tetramethylammoniumfluorid in Diglyme bei 233 K umgesetzt. Innerhalb von acht Stunden färbt sich das Reaktionsgemisch gelb, währenddessen wird die Bildung eines weißen Feststoffes beobachtet. Das ^{19}F -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung weist die Signale von 1,3-Difluorbenzol, sowie einer geringen Menge 2,2',6,6'-Tetrafluorbiphenyl auf. Durch Abdestillieren der flüchtigen Komponenten bei 243 K im Vakuum kann der Feststoff isoliert werden. Versuche, die Substanz in CH_2Cl_2 , CCl_3H und C_6H_6 bei 233 K zu lösen, führen zur Zersetzung der Verbindung.

Wird die Substanz bei 203 K in THF gelöst, so werden im anschließend aufgenommenen ^{19}F -NMR-Spektrum zwei Signale bei -73.2 ppm und -109.9 ppm mit einem Integrationsverhältnis von ca. 1 : 2 detektiert. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum der Probe zeigt eine Resonanz geringer Intensität in Form eines Multipletts bei -24.6 ppm, die keiner bisher bekannten Verbindung zugeordnet werden kann. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Substanz lassen sich keine ^{29}Si -NMR-Spektren ausreichender Qualität zur zuverlässigen Identifikation der Verbindung aufnehmen. Die Lage der Resonanzen, sowie deren integralen Intensitätsverhältnisse, ergeben einen ersten Hinweis auf das Vorliegen von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{F})]^-$. Dessen Existenz muß jedoch mit weiteren Untersuchungen abgesichert werden.

Eine mögliche Ursache, der mit dem Fluorierungsgrad abnehmenden Reaktivität der Silane, kann die geringe Polarität der Si-C(1)-Bindung zu Aromaten sein. Wie *ab-initio*-Berechnungen der NBO-Ladungen (B3LYP/6-311G) zeigen, führen die *iso*-Propyl-Substituenten in $(i\text{-Pr})_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ verglichen mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ zu einer Erhöhung der positiven Ladung am Silicium, wodurch eine nucleophile Addition von F^- begünstigt

Tabelle 2.8: *ab-initio*-berechnete NBO-Partial- und -Gruppenladungen von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ und $(i\text{-Pr})_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (B3LYP/6-311G).

	Si	$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)^-$	$\Delta(\text{Si-C}_1)$
	1.583	-0.533	1.051
	1.826	-0.602	1.263

werden sollte (Tabelle 2.8). Außerdem nimmt als Zeichen einer Polaritätserhöhung der Si-C(1)-Bindung zum Aromaten die Ladungsdifferenz $\Delta(\text{Si-C}(1))$ zu.

Daher wird das bisher nicht in der Literatur beschriebene $(i\text{-Pr})_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ synthetisiert und mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in Glyme umgesetzt. Auch nach 24stündiger Reaktionszeit bei bis zu 353 K kann ^{19}F -spektroskopisch nicht die Bildung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(i\text{-Pr})_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{F})]$ nachgewiesen werden.

Daher muß in Betracht gezogen werden, daß neben der Ladungsdichteverteilung auch geometrische Faktoren die Reaktivität des Silans beeinflussen. Aus den *ab-initio*-berechneten Geometrien (B3LYP/6-311G) der Methyl- und *iso*-Propyl-substituierten Silane (Abbildung 2.10) ist ersichtlich, daß aufgrund des sterischen Anspruchs der drei *iso*-Propyl-Liganden und der 2,6-Difluorphenyl-Gruppe das Siliciumzentrum gegen einen nucleophilen Angriff abgeschirmt ist:

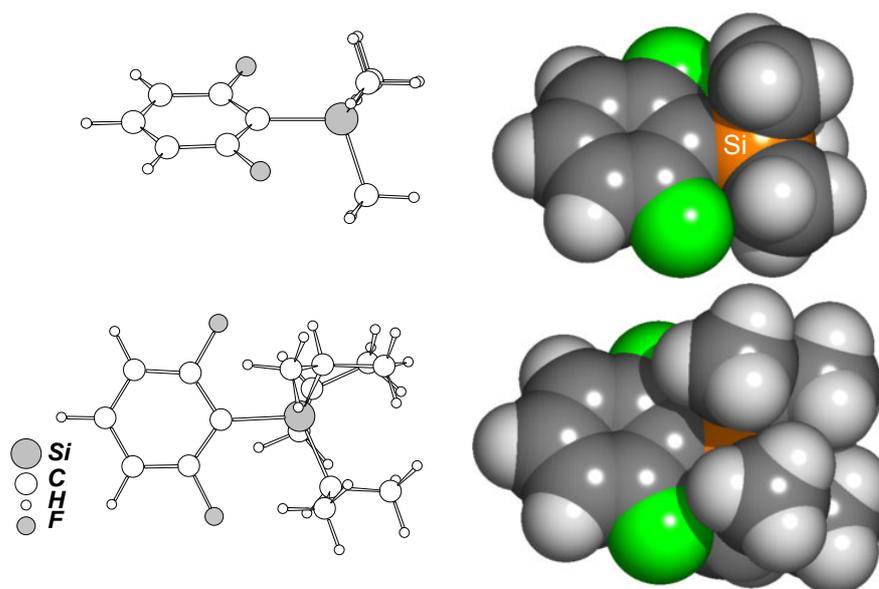


Abbildung 2.10: *ab-initio*-berechnete Geometrien von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (oben) und $(i\text{-Pr})_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (unten), sowie deren Kalottenmodelle (B3LYP/6-311G).

2.4.4.0 Umsetzungen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ mit Trimethylphenylsilan und Tri(*iso*-propyl)phenylsilan

Tabelle 2.9: *ab-initio*-berechnete NBO-Partial- und Gruppenladungen von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$ und $(i\text{-Pr})_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (B3LYP/6-311G).

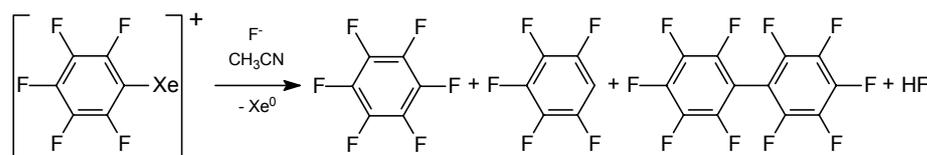
	Si	$(\text{C}_6\text{H}_5)^-$	$\Delta(\text{Si}-\text{C}_1)$
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - 	1.255	-0.318	1.152
$(i\text{Pr})_3\text{Si}$ - 	1.436	-0.424	1.306

^{19}F - und ^1H -NMR-spektroskopisch werden auch nach 24 Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 353 K keine Hinweise auf die Bildung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{F})]$, bzw. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(i\text{-Pr})_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{F})]$ bei Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$ und $(i\text{-Pr})_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ im Überschuß in Diglyme gefunden. Die *ab-initio*-berechneten NBO-Ladungen (B3LYP/6-311G) zeigen, daß die positive Partialladung der Siliciumatome, verglichen mit

der für die Trialkyl(2,6-Difluorphenyl)silane berechneten, niedriger liegt (Kap. 2.4.3.0). Unter Betrachtung der elektronischen Verhältnisse ist die nucleophile Fluorid-Addition somit noch weniger begünstigt (Tabelle 2.9). Die NBO-Ladung des Siliciums in Tri(*iso*-propyl)phenylsilan ist zwar im Vergleich zu der des Trimethylphenylsilans erhöht, liegt aber noch unter der von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$. Daher kann ausgeschlossen werden, daß sich $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$ und $(i\text{-Pr})_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$ als Phenylierungsreagenzien gegenüber XeF_2 in einer Fluoridionen-initiierten Reaktion bei tiefer Temperatur eignen.

2.5.0.0 Darstellung von 2,6-Difluorphenylxenon-Verbindungen

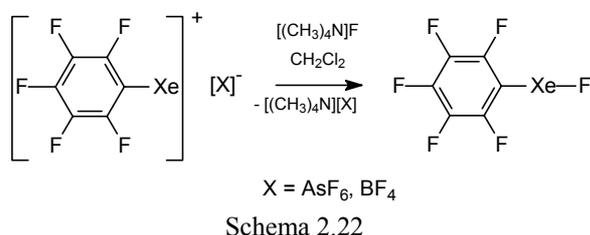
Der Schwerpunkt der bisher in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zur Reaktivität von Arylxenon-Kationen gegenüber Halogeniden liegt auf den Reaktionen mit Fluoriden: aufgrund der hohen Xe-F-Bindungsenergie ist die Bildung eines Arylxenonfluorides am wahrscheinlichsten. Umsetzungen von Pentafluorarylxenon-Kationen mit den Nucleophilen $X = F^-$, Cl^- und I^- führen jedoch nicht zur Bildung von Xenon-Verbindungen mit dem Strukturelement C-Xe-X, sondern unter reduktiver Xe^0 -Eliminierung werden Produktgemische gebildet, die je nach Reaktionsbedingung unterschiedliche Zusammensetzungen der Verbindungen Ar_FH , Ar_FX und $(Ar_F)_2$ aufweisen (Schema 2.21). Untersuchungen von Reaktionen an Tri- und Difluorarylxenon-Kationen mit Cäsiumfluorid in Acetonitril zeigen analoge Ergebnisse.^[89]



Schema 2.21

Das bei der Umsetzung von $[(C_6F_5)Xe][B(C_6F_5)_3F]$ mit Kaliumfluorid in Acetonitril auftretende Hexafluorbenzol läßt sich durch die intermediäre Bildung und den Zerfall von $(C_6F_5)XeF$ deuten.^[51] Wird stattdessen das als „härtere“ Fluoridquelle wirkende Cäsiumfluorid oder Tetramethylammoniumfluorid eingesetzt, entsteht neben Pentafluorbenzol, Decafluorbiphenyl. Dessen Bildung, sowie CIDNP-Untersuchungen^[90] belegen, daß dieser Zersetzungsreaktion ein radikalischer Reaktionsmechanismus zugrundeliegt (siehe Seite 55).

Wird die Reaktion stattdessen in Dichlormethan durchgeführt, führt dies zur Bildung von C_6F_5XeF .^[76]



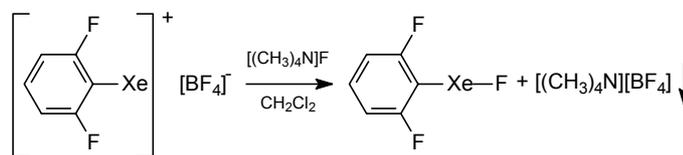
Pentafluorophenylxenonfluorid, das auch durch Fluorid-katalysierte Reaktion von XeF₂ mit (CH₃)₃Si(C₆F₅) darstellbar ist,^[75] löst sich gut in dem schwach koordinierenden, polaren Lösungsmittel Dichlormethan, während in dem stark koordinierenden CH₃CN, Dissoziation zu [Xe(C₆F₅)]⁺ und F⁻ auftritt. C₆F₅XeF erweist sich als instabil und konnte bislang nicht isoliert werden. Da sich die 2,6-difluorierten Xenon-Aryl-Verbindungen gegenüber den Pentafluorierten als stabiler erwiesen haben, soll versucht werden, (2,6-F₂C₆H₃)XeF zu synthetisieren.

2.5.1.0 Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid

Da [(2,6-F₂C₆H₃)Xe][BF₄] in nitrilischen Lösungsmitteln gut löslich ist, erfolgt der erste Versuch zur Darstellung von (2,6-F₂C₆H₃)XeF durch Umsetzung von [(2,6-F₂C₆H₃)Xe][BF₄] mit [(CH₃)₄N]F in Propionitril. Die ¹⁹F-NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigt, daß es bis zu einer Temperatur von 295 K zu keiner Reaktion kommt. Erst bei einer Verlängerung der Reaktionszeit auf drei Tage bei 295 K wird die Bildung von 1,3-F₂C₆H₄, sowie weiteren, nicht näher charakterisierten aromatischen Fluorierungsprodukten beobachtet.

Hinweis auf die Bildung von (2,6-F₂C₆H₃)XeF, dessen chemische Verschiebung des terminalen Fluor-Atoms bei 0 bis -10 ppm, einem Bereich ähnlich dem von C₆F₅XeF, erwartet wird, wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nicht erhalten.

Daher wird $[(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in einem weiteren Versuch mit wasserfreiem $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ bei 195 K stöchiometrisch unter heterogenen Bedingungen in Dichlormethan umgesetzt (Schema 2.23):



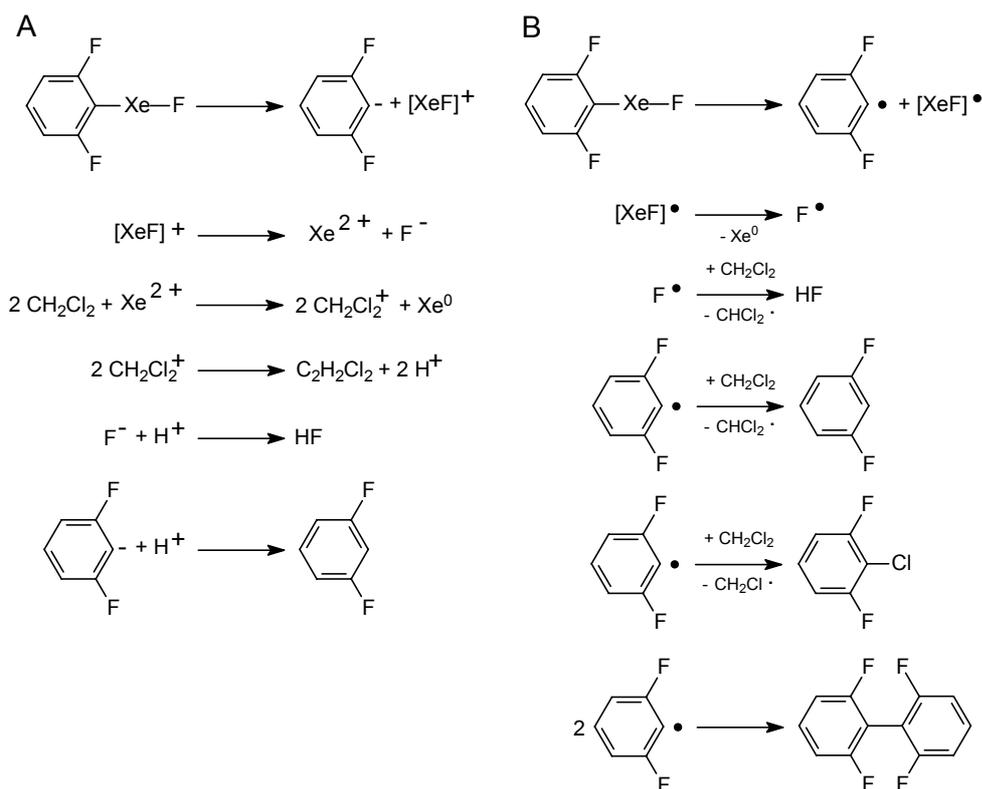
Schema 2.23

Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei 195 K läßt sich ^{19}F -NMR-spektroskopisch das quantitative Abreagieren von $[(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}][\text{BF}_4]$ beobachten. Damit verbunden ist die Bildung eines weißen Feststoffes, der durch Tieftemperatur-Destillation abgetrennt wird. ^{19}F -NMR-spektroskopisch wird belegt, daß es sich bei der Substanz um $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{BF}_4]$ handelt. Aus dem Filtrat wird durch Abdestillieren des Dichlormethans im Vakuum bei 243 K ein weißer Feststoff isoliert, der aufgrund seiner ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-Spektren eindeutig als $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ identifiziert wird (eingehende Diskussion der NMR-Spektren vgl. Kap. 2.5.1.1).

In Dichlormethan-Lösung ist $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ bei 195 K für mehrere Wochen unzersetzt haltbar, bei 273 K tritt eine langsame Zersetzung zu 1,3-Difluorbenzol ein. Erst bei Raumtemperatur ist die Zersetzung innerhalb von zwölf Stunden vollständig. Die Reinsubstanz zersetzt sich an Luft heftig. Unter trockener Argon-Atmosphäre tritt bei 293 K erst nach acht Stunden vollständige Zersetzung ein. Hier zeigt sich die erhöhte Stabilität gegenüber $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$, das sich in Dichlormethan bereits bei 243 K merklich und als Feststoff innerhalb von vier Stunden bei 293 K vollständig zersetzt.

Hauptzersetzungsprodukt der Thermolyse von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ in Lösung ist $1,3\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4$. ^{19}F -NMR-spektroskopisch wird auch $[\text{BF}_4]^-$ nachgewiesen, das möglicherweise durch Reaktion von bei der Zersetzung des Xenonfluorids entstandenem HF mit dem Glas des Reaktionsgefäßes gebildet wird.

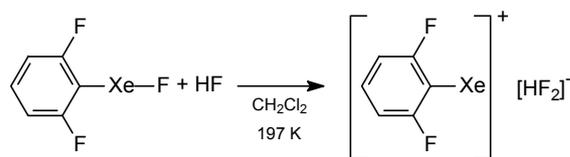
Weiterhin kann Tetrafluorbiphenyl, sowie in Spuren 1,3-F₂ClC₆H₃, wahrscheinlich aus Reaktion von (2,6-F₂C₆H₃)XeF mit Dichlormethan, nachgewiesen werden. Ein heterolytischer Verlauf der Zersetzung kann analog der von H. MEINERT et al.^[124] beschriebenen Reaktion von [XeF]⁺ mit Acetonitril postuliert werden (Schema 2.24, A).



Schema 2.24

Für eine Homolyse spricht das Auftreten von Tetrafluorbiphenyl gemäß Schema 2.24, B. H. J. FROHN et al. beobachteten bei der Reaktion von [(C₆F₅)Xe][AsF₆] mit CsF chemisch polarisierte dynamische Kern-Polarisierung (CIDNP) der ¹⁹F-NMR-Resonanzen von C₆F₅H und C₁₂F₁₀, was eine intermediäre Generierung von Pentafluorphenylradikalen bestätigt.^[90]

Bei längerer Lagerung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid in Dichlormethan kann die Bildung von $[(2,6-F_2C_6H_3)Xe]^+[HF_2]^-$ ^{19}F -NMR-spektroskopisch beobachtet werden, dessen Bildung sich durch Reaktion mit HF erklären läßt (Schema 2.25), das z.B. durch Reaktion von Tetramethylammoniumfluorid mit Spuren von Wasser entstanden sein kann:



Schema 2.25

Die Verbindung zeigt, verglichen mit $(2,6-F_2C_6H_3)XeF$, im ^{19}F -NMR-Spektrum eine um fast 7 ppm zu tiefem Feld verschobene Resonanz der *ortho*-Fluor-Atome bei - 94.8 ppm , was auf eine starke Anion-Kation-Wechselwirkung hinweist. Gleiches Verhalten zeigt die analoge Pentafluorphenyl-Verbindung, die kürzlich durch Reaktion von XeF_2 mit $B(C_6F_5)_3$ in wasserfreiem Fluorwasserstoff dargestellt werden konnte.^[92]

Wird bei der Synthese von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid Fluorid im Unterschub eingesetzt, so läßt sich keine Bildung von mehrkernigen fluorverbrückten Xenon-Species beobachten, wie sie bei der Reaktion zum Pentafluorphenylxenonfluorid beobachtet wird. Stattdessen liegen noch nicht abreagiertes (2,6-Difluorphenyl)xenontetrafluoroborat und -fluorid nebeneinander vor.

Daß die Bildung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid nur in Dichlormethan, nicht aber in Propionitril beobachtet wird, deckt sich mit den Beobachtungen bei der Reaktion von $[(C_6F_5)Xe][BF_4]$ mit Tetramethylammoniumfluorid. Als mögliche Ursache für die starke Abhängigkeit der Reaktion von dem verwendeten Lösungsmittel kann zum einen die in nitrilischen Lösungsmitteln erfolgende Koordination des Xenonkations, zum anderen die Unlöslichkeit des Tetramethylammoniumtetrafluoroborates in Dichlormethan in Betracht gezogen werden: ein Gleichgewicht zwischen den Edukten und Produkten wird durch Bildung des unlöslichen Tetramethylammoniumtetrafluoroborates auf Seite der Produkte verschoben, außerdem ergibt die mit Bildung des Feststoffes verbundene Gitterenthalpie einen zusätzlichen negativen Term der Reaktionsenthalpie.

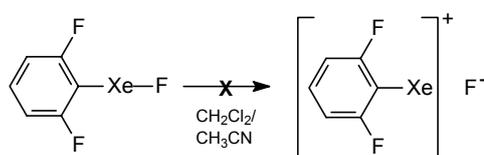
2.5.1.1 NMR-Spektren von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid

(2,6-Difluorphenyl)xenon(II)fluorid wird ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Resonanzen des ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-Spektrums belegen eindeutig die Bildung des Arylxenon(II)fluorids. Die Integration der Signale des terminalen Fluoratoms gegen die *ortho*-Fluor-Atome ergibt ein Verhältnis von 0.96 :2 (theor. 1:2). Die ^{19}F -Resonanz des am Xenon gebundenen Fluoratoms weist Xenon-Satelliten mit einer $^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung von 3673 Hz auf, die $^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung der *ortho*-Fluor-Atome beträgt 70 Hz. Diese Werte sind ähnlich denen des Pentafluorphenylxenonfluorids.

Mit der Beobachtung, daß (2,6-Difluorphenyl)xenonhexafluoroarsenat, -tetrafluorborat und -trifluormethansulfonat gleiche ^{13}C -, ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopische Verschiebungen des $[\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)]^+$ -Kations aufweisen, wurde bewiesen, daß in nitrilischen Lösungsmitteln die Dissoziation zu $[\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)]^+$ und den entsprechenden Anionen stattfindet.^[78]

Im Gegensatz dazu tritt eine Dissoziation von (2,6-Difluorphenyl)xenon(II)fluorid in Dichlormethan jedoch nicht auf: wird $[(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}][\text{BF}_4]$ zu einer Dichlormethanolösung von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ zugemischt, so sind die unterschiedlichen Resonanzen der beiden Verbindungen gleichzeitig in den ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-Spektren nachweisbar.

Zusätzlich wird dieser experimentelle Befund durch die Beobachtung der $^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung, sowie der Hochfeld-Verschiebung der *ortho*-Fluor-Resonanz verglichen mit $[\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)]^+$, bestätigt. Auch die bei Lösung von $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{XeF}$ in Acetonitril stattfindende Dissoziation in $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe}\cdots\text{NCCH}_3]^+$ und F^- wird bei $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ gemäß Schema 2.26 nicht beobachtet: Zugabe von Acetonitril zu einer Lösung von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ in Dichlormethan hat keinen Einfluß auf die chemischen Verschiebungen und Kopplungen.



Schema 2.26

Im ^{129}Xe -NMR-Spektrum (Abbildung 2.11) tritt, bedingt durch die $^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ - und $^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplungen, bei -2018 ppm ein Dublett von Triplets auf. Der Einfluß von Effekten höherer Ordnung auf die Signale des AA'BX-Spinsystems im ^{129}Xe -NMR-Spektrum ist sehr gering. Verglichen mit der ^{129}Xe -Resonanz des Pentafluorphenylxenonfluorids ist dieser Wert um fast 100 ppm zu höherem Feld verschoben. Als Ursache dieser Hochfeldverschiebung kann die Abnahme der mesomeren Wechselwirkung zwischen der (2,6-Difluorphenyl)-Gruppe und dem Xe(II)-Zentrum angenommen werden.^[87] Die experimentell ermittelten Kopplungen werden durch Simulation des ^{129}Xe -NMR-Spektrums bestätigt.

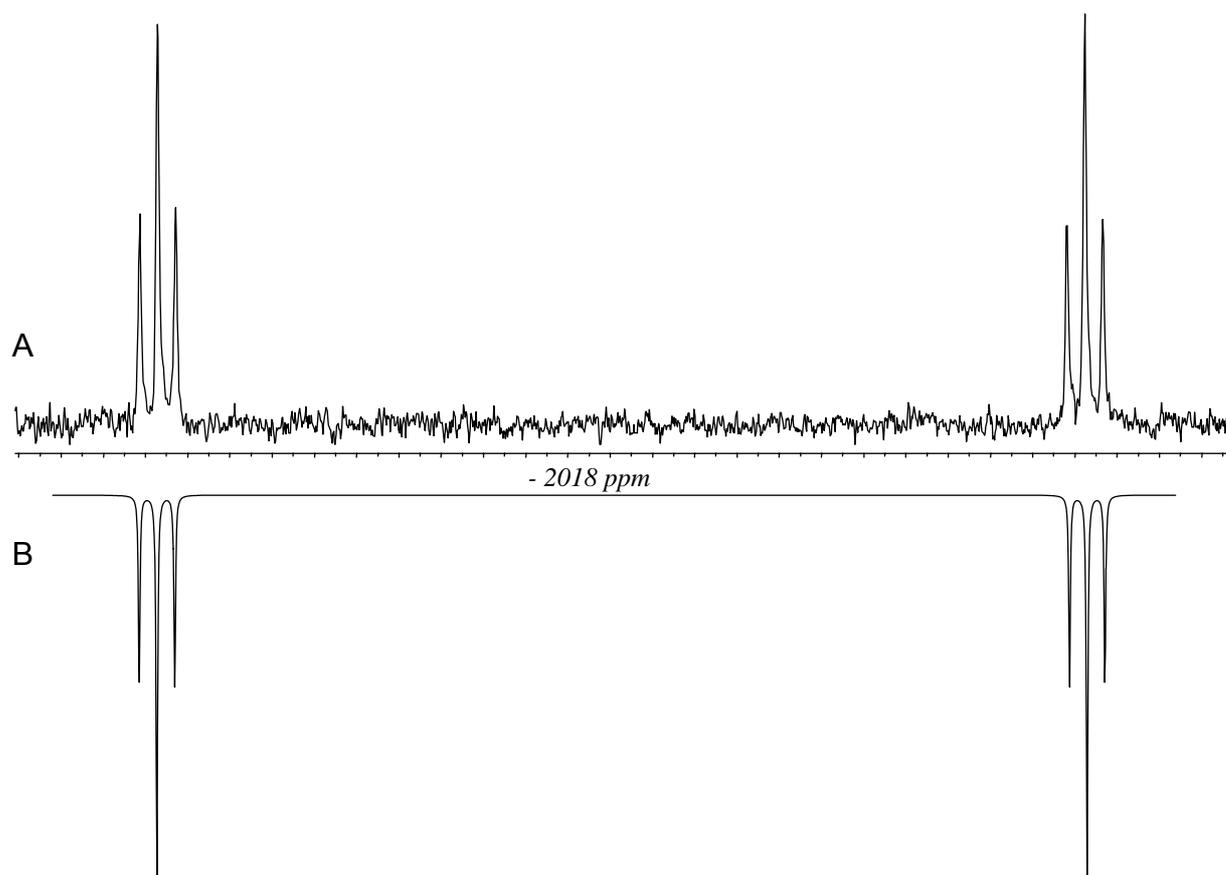


Abbildung 2.11: experimentelles (A) und simuliertes (B) ^{129}Xe -NMR-Spektrum von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid in CD_2Cl_2 , Messtemperatur 203 K.

Abbildung 2.12 zeigt das ^{19}F -NMR-Spektrum von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid, das ein AA'BXX'Y-Spinsystem darstellt. Die experimentell ermittelten Kopplungen werden durch die Simulation des Spektrums bestätigt. Die Verbindung weist im ^{19}F -NMR-Spektrum zwei Signalgruppen auf: bei - 8.4 ppm erscheint die Resonanz des terminalen Fluor-Atoms, das aufgrund der $^1\text{J}_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung von 3673 Hz von Xenon-Satelliten umgeben ist.

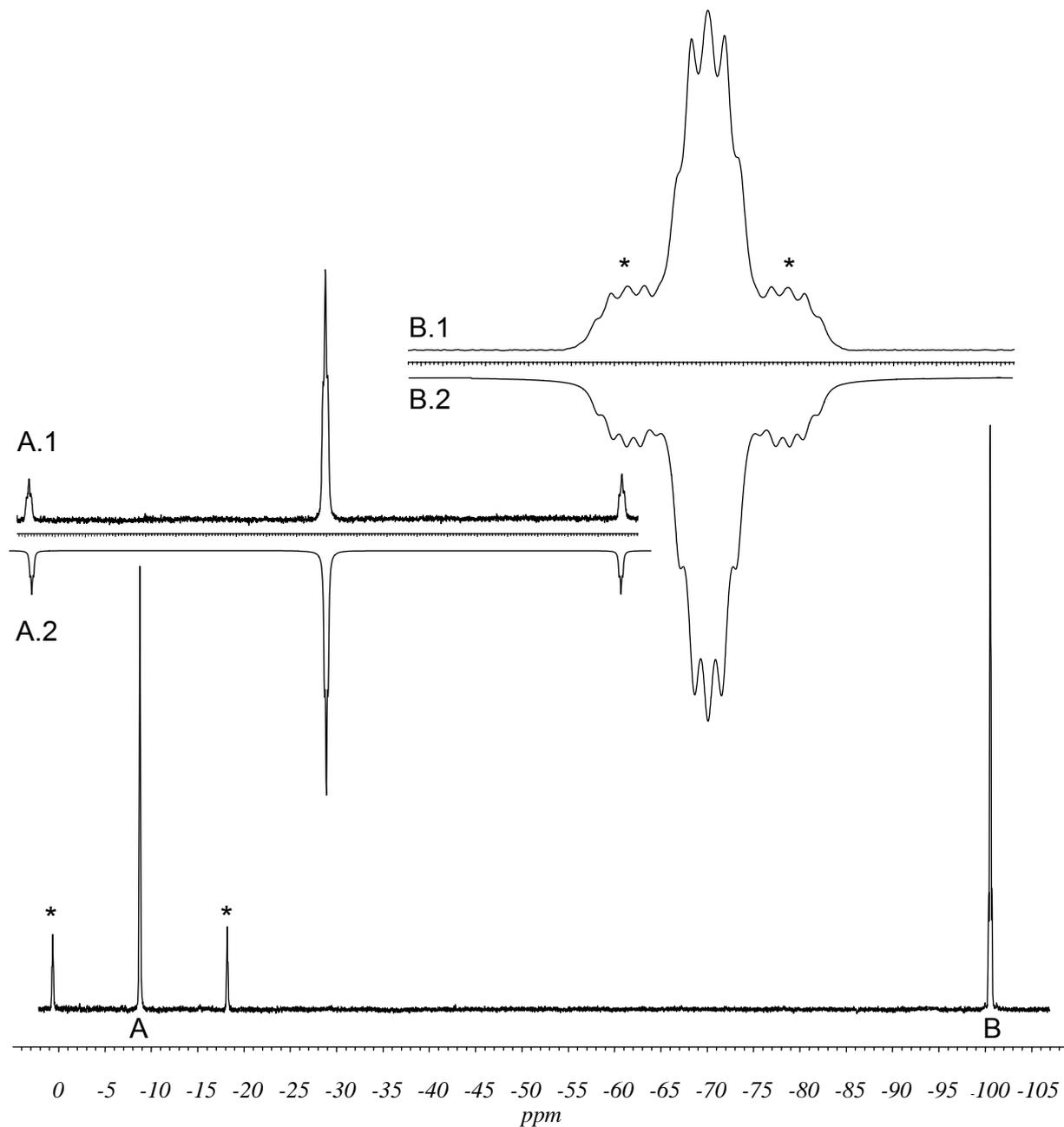


Abbildung 2.12: ^{19}F -NMR-Spektrum von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid in CD_2Cl_2 , Messtemperatur 203 K, mit gespreizten Bereichen des terminalen Fluor-Atoms (A1, experimentell, A2, simuliert) und der *ortho*-Fluor-Atome (B1, experimentell, B2, simuliert). Die Xenon-Satelliten sind mit (*) gekennzeichnet.

Tabelle 2.10

T [K]	$^1J(^{19}\text{F}^{129}\text{Xe})$ [Hz]	$\tau_{1/2}$ [Hz]
203	3655	33
213	3666	28.9
223	3685	33.4
233	3700	37.4
243	3706	45.7
253	3716	46.8
263	3725	110

Die $^4J_{\text{F}^{19}\text{F}}$ -Kopplung zu den ortho-Fluor-Atomen führt zu einer Triplettierung des Signals sowie der Xenon-Satelliten. Während der ^{19}F -NMR-spektroskopischen Untersuchung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid wird eine Temperaturabhängigkeit der $^1J_{\text{F}^{19}\text{Xe}^{129}}$ -Kopplung beobachtet. Um diese zu quantifizieren, werden von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid, gelöst in perdeuteriertem Dichlormethan, ^{19}F -NMR-Spektren unter sukzessiver Erhöhung der Temperatur von 203 bis 293 K in 10 K-Schritten aufgenommen (Tabelle 2.10). Dabei ergibt sich, daß mit einer Erhöhung der Temperatur um 10 K die $^1J_{\text{F}^{19}\text{Xe}^{129}}$ -Kopplung um ca. 10 Hz zunimmt. Außerdem zeigt sich, daß auch die Halbwertsbreite des Signals des terminalen Fluor-Atoms ab einer Temperatur von 253 K stark zunimmt. Aus den bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen ^{19}F -NMR-Spektren ergibt sich weiterhin die Zersetzlichkeit der Verbindung in Dichlormethan: bei einer Temperatur von 293 K zersetzen sich ca. 73% (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid in einem Zeitraum von zehn Minuten.

Wird zu einer Lösung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid in Dichlormethan Tetramethylammoniumfluorid gegeben, tritt ebenfalls eine starke Verbreiterung des Signals des terminalen Fluoratoms zu einem Singulett mit einer Halbwertsbreite von 100 Hz auf. Dies deutet in Analogie zum Pentafluoroxenat(IV)^[125] und Pentafluorphenylxenonfluorid^[75] auf einen schnellen Austausch des terminalen Fluor-Atoms hin. Dieser Mechanismus erweist sich ebenso wie die $^1J_{\text{F}^{19}\text{Xe}^{129}}$ -Kopplung als stark temperaturabhängig.

Um die Vorzeichen der $^3J_{\text{F}^{19}\text{Xe}^{129}}$ -Kopplung zu bestimmen, wurde ein über die $^3J_{\text{F}^{19}\text{Xe}^{129}}$ -Kopplung ^{19}F , ^{129}Xe -korreliertes NMR-Spektrum aufgenommen. Es tritt ein Crosspeak bei -100.5 ppm/-2018 ppm ($^{19}\text{F}/^{129}\text{Xe}$) auf. Jedoch treten im ^{129}Xe -NMR-Spektrum keine ^{13}C -Satelliten auf, die, ausgehend von der bekanntermaßen negativen $^1J_{\text{F}^{19}\text{C}^{13}}$ -Kopplung, die Ermittlung des absoluten Vorzeichens ermöglichen würden.

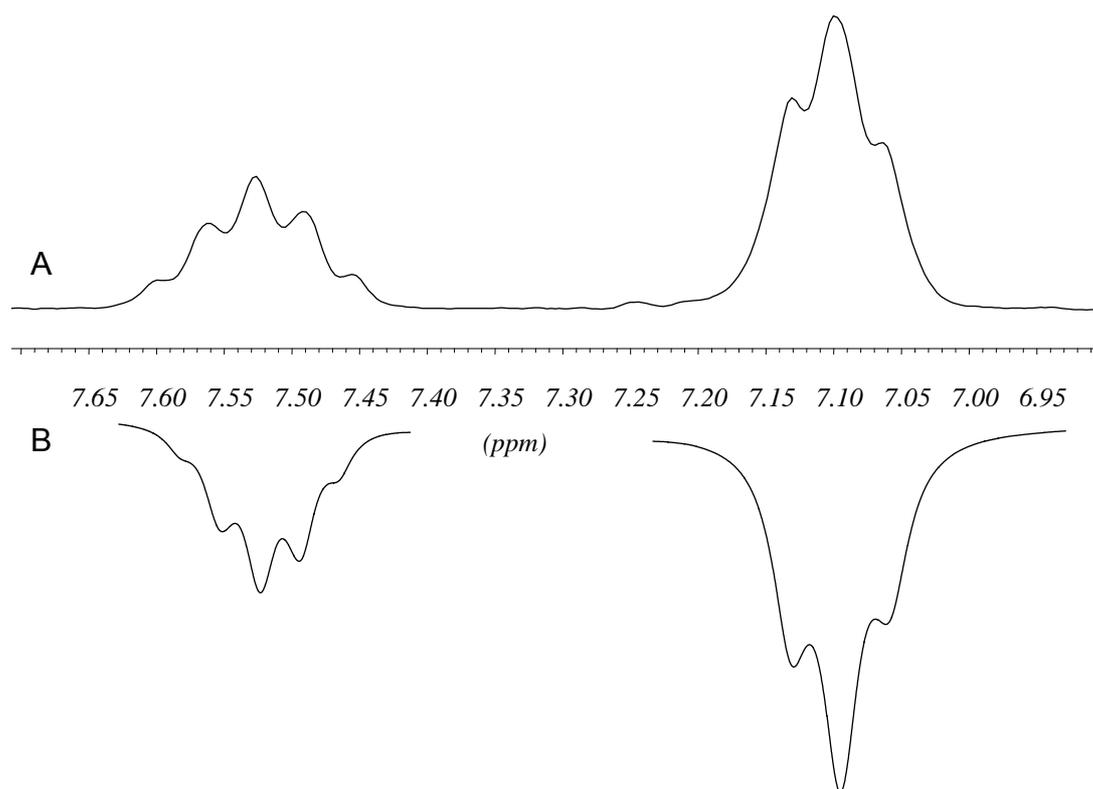


Abbildung 2.13: experimentelles (A) und simuliertes (B) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid in CD_2Cl_2 , Messtemperatur 203 K

Abbildung 2.13 zeigt sowohl das experimentell ermittelte als auch das simulierte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid. Es treten zwei komplexe Multipletts auf, die aufgrund der integralen Intensitätsverhältnisse eindeutig den Protonen in *meta*- (7.1 ppm) und *para*-Stellung (7.55 ppm) zugeordnet werden können. Xenon-Satelliten aufgrund einer $^4J_{\text{H}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung werden nicht beobachtet.

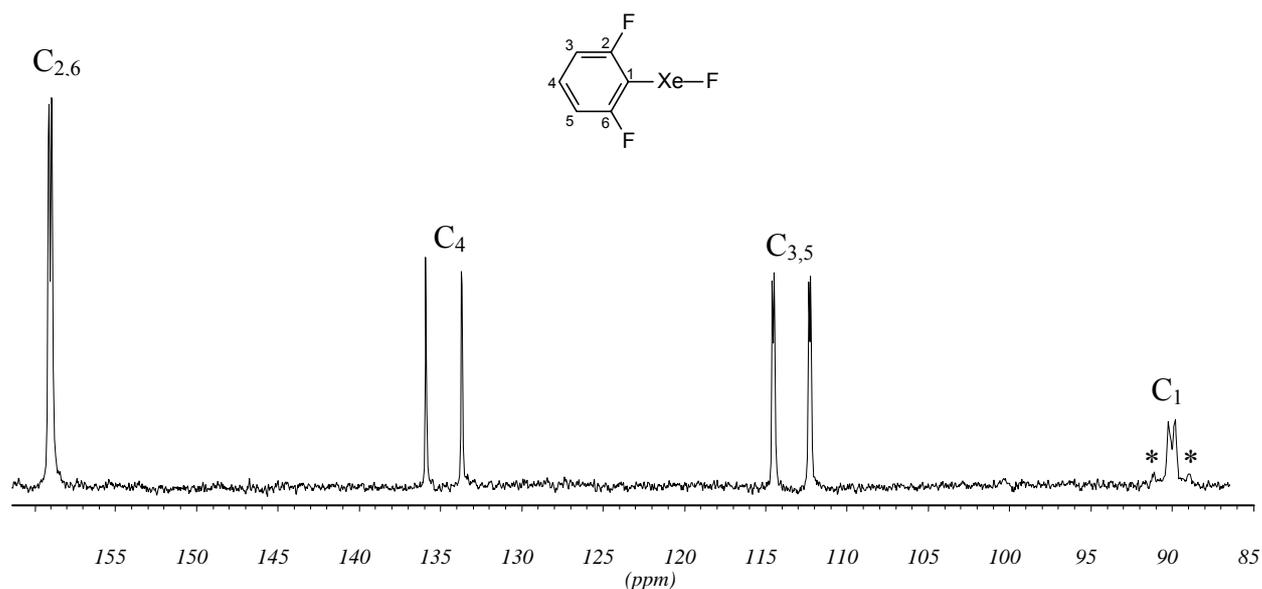


Abbildung 2.14: $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid (CD_2Cl_2 , 203K). Die Xenon-Satelliten sind mit (*) gekennzeichnet.

Zusätzlich wird von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid ein $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 2.14). Es können die Signale aller Kohlenstoffatome aufgrund der charakteristischen chemischen Verschiebungen für in 2,6-Position fluorierten Aromaten und Kopplungen zugeordnet werden. Der eindeutige Beweis für das Vorliegen einer Xenon-Kohlenstoff-Bindung gelingt durch die Beobachtung der am *ipso*-Kohlenstoffatom auftretenden Xenon-Satelliten mit einer $^1J_{^{13}\text{C}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung von 168.0 Hz.

2.5.1.2 Massenspektren von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid

Die massenspektrometrische Untersuchung des (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorids durch Elektronenionisation (20 eV) weist zu Beginn der Aufheizphase bis zu einer Temperatur von 343 K als einziges Xenon-haltiges Fragment $[\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)]^+$ ($m/z = 244$) mit dem typischen Xenongatter auf, der Molpeak wird nicht registriert. Der Peak mit der größten Intensität wird durch $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ verursacht, zusätzlich treten verschiedene Polyphenyle, sowie deren Fragmente auf.

Wird die Temperatur bis auf 450 K erhöht, treten Polyphenyle des Typs $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_n$ ($n = 1,2$), $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_m$ ($m=1-5$), $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_m(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)$ ($m = 1-5$), $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_m(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3)$ ($m = 1-5$), deren Fragmente, sowie Xenon auf.

2.5.1.3 Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid

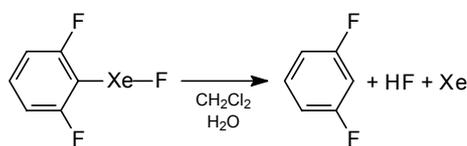
Das Reaktionsverhalten der Aryl-Xenon(II)-Verbindungen ist durch ihr Oxidationspotential bestimmt, das von der Anzahl der Fluorsubstituenten am Aromaten abhängt: Pentafluorphenylxenon-Verbindungen zeigen im Vergleich zu 2,6-Difluorphenyl-Verbindungen bei gleichem Anion ein höheres Oxidationsvermögen.

Im Vergleich der Reaktivitäten von Verbindungen mit gleichem Kation, aber unterschiedlichen Anionen, wie beispielsweise bei $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}]$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ wird beobachtet, daß mit schwächerer Koordination des Anions eine Reaktivitätsabnahme verbunden ist.

2.5.1.3.1 Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Wasser

Die Hydrolyse des Pentafluorphenylxenon(II)-Kations wird als spontane Reaktion beschrieben, bei der Pentafluorbenzol entsteht.^[82] Im Unterschied dazu ist die Hydrolyse von $[(2,6-F_2C_6H_3)Xe][BF_4]$, die zu 1,3-Difluorbenzol führt, in wässriger Acetonitril-Lösung bei Raumtemperatur erst nach über einer Woche Reaktionszeit abgeschlossen.^[60]

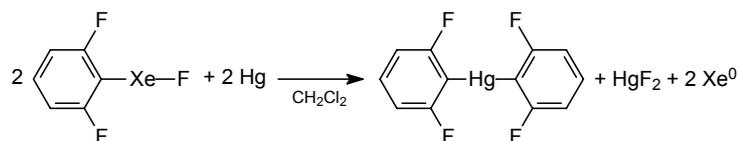
Im Gegensatz dazu verläuft die Reaktion von $(2,6-F_2C_6H_3)XeF$ mit Wasser bei 293 K spontan. ^{19}F -NMR-spektroskopisch wird als Reaktionsprodukt 1,3-Difluorbenzol und HF nachgewiesen (Schema 2.27).



Schema 2.27

2.5.1.3.2 Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Quecksilber

Wird zu einer Dichlormethanolösung von $(2,6-F_2C_6H_3)XeF$ Quecksilber zugegeben, so werden bei 253 K Bildung von Gasblasen und Trübung der Lösung als Anzeichen des Einsetzens einer Reaktion beobachtet. Nach 30 Minuten bei dieser Temperatur wird eine Probe des Reaktionsgemisches ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Resonanzen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid werden nicht mehr detektiert. Stattdessen tritt das Signal von $(2,6-F_2C_6H_3)_2Hg$ auf, dessen Bildung aufgrund einer Oxidation gemäß Schema 2.28 anzunehmen ist. HgF_2 wird aufgrund seiner Unlöslichkeit unter den Reaktionsbedingungen NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen.



Schema 2.28

2.5.1.3.3 Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Pentafluoriodbenzol

Bisher wurden die Reaktionen von $[(C_6F_5)Xe][B(C_6F_5)_3F]$,^[82] $[(2,3,6-F_3C_6H_2)Xe][BF_4]$ ^[89] und $[(2,6-F_2C_6H_3)Xe][BF_4]$ ^[89] mit IC_6F_5 untersucht. In allen Fällen wird dabei die Bildung von Iod(III)-Kationen beobachtet. Wird $(2,6-F_2C_6H_3)XeF$ mit IC_6F_5 in Dichlormethan bei 293 K umgesetzt, so wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch die Bildung von 2,6-Difluoriodbenzol, 1,3-Difluorbenzol und Pentafluorbenzol beobachtet. Hierin zeigt sich die deutlich erhöhte Reaktivität von $(2,6-F_2C_6H_3)XeF$ im Vergleich zu $[(2,6-F_2C_6H_3)Xe][BF_4]$, das mit IC_6F_5 bei 333 K auch nach 15 Stunden nicht reagiert.^[89]

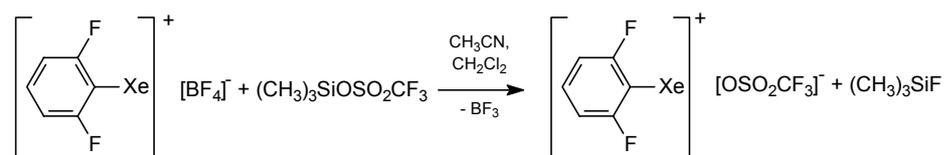
2.5.1.3.4 Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Kaliumbromid

Mit dem Ziel der Darstellung von $(2,6-F_2C_6H_3)XeBr$ wird das Arylxenonfluorid mit KBr umgesetzt. Jedoch wird auch nach einem Zeitraum von 24 Stunden bei 233 K NMR-spektroskopisch keine Reaktion beobachtet. Die Konzentration von $(2,6-F_2C_6H_3)XeF$ bleibt über diesen Zeitraum konstant, auch treten im ^{19}F -NMR-Spektrum keine neuen Resonanzen auf. Wird die Reaktionslösung langsam auf 293 K erwärmt, ist die Bildung von Gasblasen zu beobachten. ^{19}F -NMR-spektroskopisch wird die vollständige Zersetzung von $(2,6-F_2C_6H_3)XeF$ zu 1,3-Difluorbenzol nachgewiesen.

Jedoch gelingt durch Reaktion von $(2,6-F_2C_6H_3)XeF$ mit $(CH_3)_3SiBr$ die Darstellung von $(2,6-F_2C_6H_3)XeBr$ (siehe Kapitel 2.5.2.4). Daher ist das Fehlen einer Triebkraft, wie sie bei der Reaktion mit Trimethylbromsilan durch die Ausbildung der starken Si-F-Bindung in $(CH_3)_3SiF$ vorliegt, als Ursache dafür anzunehmen, daß eine Metathesereaktion mit KBr nicht stattfindet.

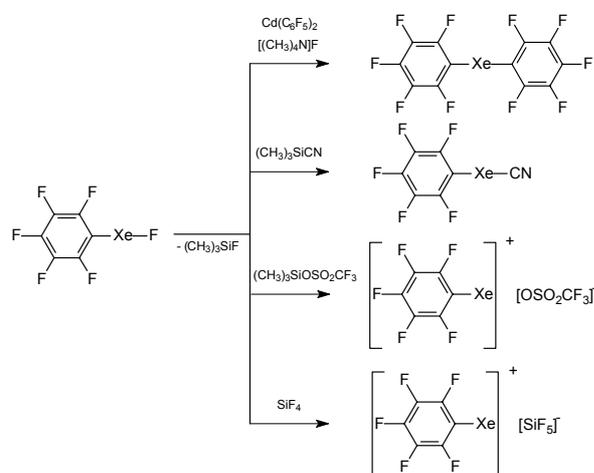
2.5.2.0 Umsetzungen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Silanen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{SiR}$

Durch die Reaktion von $[(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ gelang die Synthese des ersten Arylxenontrifluormethansulfonats (Schema 2.29):^[79, 81]



Schema 2.29

Die starke Polarität der Si-O-Bindung, Ausbildung der starken Si-F und B-F-Bindung, sowie die leichte Flüchtigkeit des $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und BF_3 begünstigen die Reaktion. Versuche, den Reaktionsweg auf die Trimethylsilane $(\text{CH}_3)_3\text{Si-OCOCF}_3$, $-\text{NCO}$, $-\text{FC}=\text{CF}(\text{C}_6\text{H}_5)$ und $-\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$ zu übertragen, führten jedoch nicht zur Darstellung neuer Xenon-Verbindungen.^[78] Als Grund dafür wird die geringere Polarität der Si-O-, bzw. Si-N- und Si-C-Bindung der eingesetzten Silane im Vergleich zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ angenommen. Erst vor kurzem gelang der Austausch des terminalen Fluoratoms von Pentafluorphenylxenonfluorid durch Umsetzungen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$, $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Gegenwart von Fluorid-Ionen, sowie SiF_4 ^[76] und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ ^[75, 76] unter Erhalt der Xenon-Kohlenstoff-Bindung (Schema 2.30):

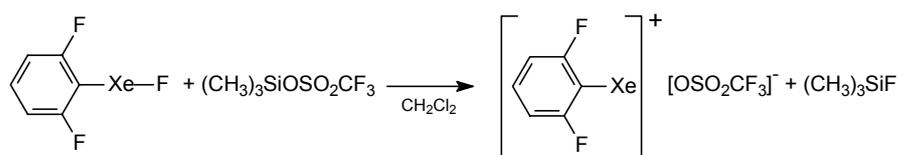


Schema 2.30

Aufgrund der bereits erwähnten größeren Stabilität der (2,6-Difluorphenyl)xenon-Verbindungen im Vergleich zu den Pentafluorphenylxenon-Verbindungen ist zu erwarten, daß durch analoge Reaktionen ausgehend von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid die Synthese neuer Xenon-Verbindungen möglich ist. Im Gegensatz zu den anfangs beschriebenen Umsetzungen des $[(2,6-F_2C_6H_3)Xe][BF_4]$, sollte hierbei die Ausbildung der starken Si-F-Bindung in $(CH_3)_3SiF$ als Triebkraft der Reaktion wirken und somit Übertragungsreaktionen auf das (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid begünstigen. Da außer $(CH_3)_3SiF$ keine weiteren Nebenprodukte zu erwarten sind, erscheint dieser Syntheseweg besonders zur Isolation der Xenon-Verbindungen geeignet. Daher wird untersucht, ob die Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Silanen des Typs $(CH_3)_3SiR$ zur Darstellung neuer Xenon-Verbindungen führt.

2.5.2.1 Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenontrifluormethansulfonat

Zunächst wird untersucht, ob durch Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$ das bereits bekannte $[(2,6-F_2C_6H_3)Xe][OSO_2CF_3]$ ^[78] dargestellt werden kann.



Schema 2.31

Dazu wird (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid, gelöst in Dichlormethan, bei 223 K mit $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$ umgesetzt und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

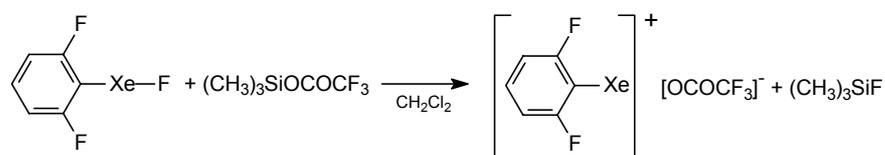
Dabei zeigt sich, daß die Reaktion gemäß Schema 2.31 zur quantitativen Bildung von (2,6-Difluorphenyl)xenontrifluormethansulfonat führt: Die Resonanzen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid werden nicht mehr detektiert. Stattdessen tritt das zum Dezett aufgespaltene Signal von $(CH_3)_3SiF$ auf, außerdem werden zwei weitere Signale detektiert:

bei -100.1 ppm, umgeben von Xenon-Satelliten mit einer ${}^3J_{F^{129},Xe}$ -Kopplung von 54 Hz und bei -78.5 ppm. Diese können aufgrund der Übereinstimmung mit den Vergleichsdaten aus der Literatur^[78] [(2,6-F₂C₆H₃)Xe][OSO₂CF₃] zugeordnet werden.

2.5.2.2 Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenontrifluoracetat

Obwohl durch Umsetzung von (2,6-Difluorphenyl)xenontetrafluorborat mit (CH₃)₃SiOSO₂CF₃ die Synthese von [(2,6-F₂C₆H₃)Xe][OSO₂CF₃] gelingt, läßt sich auf diesem Weg nicht das Trifluoracetat darstellen (vgl. Seite 66).

Daher soll untersucht werden, ob die Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenontrifluoracetat durch Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Trimethylsilyltrifluoracetat gemäß Schema 2.32 möglich ist:



Schema 2.32

Bei der Umsetzung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit (CH₃)₃SiOCOCF₃ bestätigt sich die postulierte höhere Reaktivität des Fluorids gegenüber dem Tetrafluorborat: bereits nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten bei 223 K lassen sich im ¹⁹F-NMR-Spektrum die Signale von (2,6-Difluorphenyl)xenon(II)fluorid nicht mehr nachweisen. Stattdessen tritt ein Signal bei -101.4 ppm auf, das von Xenon-Satelliten mit einer ${}^3J_{F^{129},Xe}$ -Kopplung von 68 Hz umgeben ist (Abbildung 2.15). In seiner Lage unterscheidet es sich um 1.3 ppm von der des (2,6-Difluorphenyl)xenon(II)fluorids und (2,6-Difluorphenyl)xenontrifluormethansulfonates und kann keiner bisher bekannten Aryl-Xenon-Verbindung zugeordnet werden.

Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile bei 223 K im Vakuum wird aus dem Reaktionsgemisch ein weißer Feststoff isoliert. Die Substanz erweist sich bei dieser Temperatur unter einer trockenen Argon-Atmosphäre für mehrere Stunden als stabil und ist in

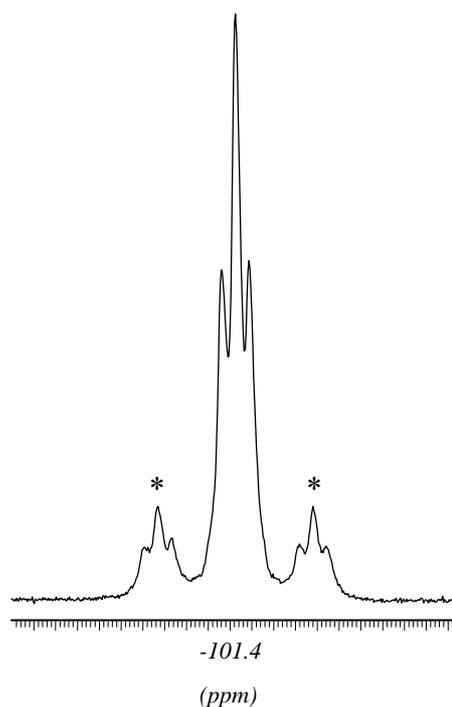


Abbildung 2.15:
Ausschnitt aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum von (2,6-Difluorphenyl)-trifluoracetat, 203 K, CH_2Cl_2 . Die Xenon-Satelliten sind mit (*) gekennzeichnet.

zur Aufnahme von ^1H -, $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -, ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-Spektren ausreichender Konzentration in Dichlormethan löslich.

Die NMR-Spektren belegen eindeutig, daß es sich bei der isolierten Substanz um (2,6-Difluorphenyl)xenon(II)trifluoracetat handelt und weisen alle für die Verbindungsklasse typischen Merkmale auf: neben den beschriebenen Signalen im ^{19}F -NMR-Spektrum tritt im ^{129}Xe -NMR-Spektrum ein Signal bei -2145 ppm auf, das durch die $^3J_{^{19}\text{F}-^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung von 68 Hz zu einem Triplet aufgespalten ist. Im $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Resonanzen, die der Trifluoracetat-Gruppe zugeordnet werden können, sowie vier Resonanzen der (2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)-Gruppe detektiert. An dem *ipso*-Kohlenstoff-Atom treten ^{129}Xe -Satelliten mit einer $^1J_{^{13}\text{C},^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung von 154 Hz auf,

die das Vorliegen des Strukturelements Xe-C_{Ar} belegen. Damit bestätigt sich die von R. GNANN aufgrund von Untersuchungen der Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenontetrafluorborat und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCOCF}_3$ in verschiedenen Lösungsmitteln postulierte Existenz des (2,6-Difluorphenyl)xenon(II)trifluoracetats.^[78]

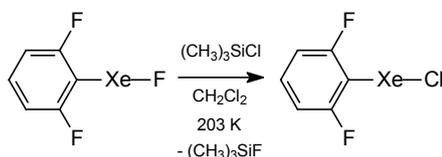
^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Temperaturbeständigkeit der Verbindung in Dichlormethan ergeben eine Abnahme auf ca. 40 % nach zwölf Stunden bei 293 K. Somit kann ausgeschlossen werden, daß unter den von R. GNANN gewählten Reaktionsbedingungen ein Zerfall des Trifluoracetates eingetreten ist.

2.5.2.3 Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonchlorid

Die Xenonfluoride XeF_2 , XeF_4 und XeF_6 sind die einzigen stabilen binären Edelgasverbindungen, die thermodynamisch stabil gegen den Zerfall in die Elemente sind. XeCl_2 ist dagegen bisher nur in Matrix nachgewiesen worden,^[126] abgesehen von dem unbestätigten Bericht der Darstellung von XeCl_2 aus SiCl_4 , Xe und F_2 in einer Hochfrequenzentladung als ein bis 353 K stabiles Produkt.^[127]

Aus der Reaktion des HCl-Pyridin-Adduktes $4\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{HCl}$ mit $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ konnte das instabile $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ isoliert werden,^[100] $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ reagiert mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zu $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{Cl}][\text{AsF}_6]$.^[86] Kürzlich wurde mit $[\text{XeCl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ eine dritte, in Lösung stabile Verbindung mit einer Xenon-Chlor-Bindung dargestellt.^[128]

Wird (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Trimethylchlorsilan in Dichlormethan bei 203 K umgesetzt (Schema 2.33), so wird nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten ^{19}F -NMR-spektroskopisch das quantitative Abreagieren von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ und die Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ nachgewiesen.



Schema 2.33

Gleichzeitig tritt ein neues Signal bei -103.6 ppm auf, das von Xenon-Satelliten mit einer Kopplung von 79 Hz umgeben ist und keiner bisher bekannten Xenon-Verbindung zugeordnet werden kann (Abbildung 2.16). Die Größenordnung der Kopplung deutet darauf hin, daß es sich um eine $^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung handelt, die sich jedoch von der des (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorids deutlich unterscheidet.

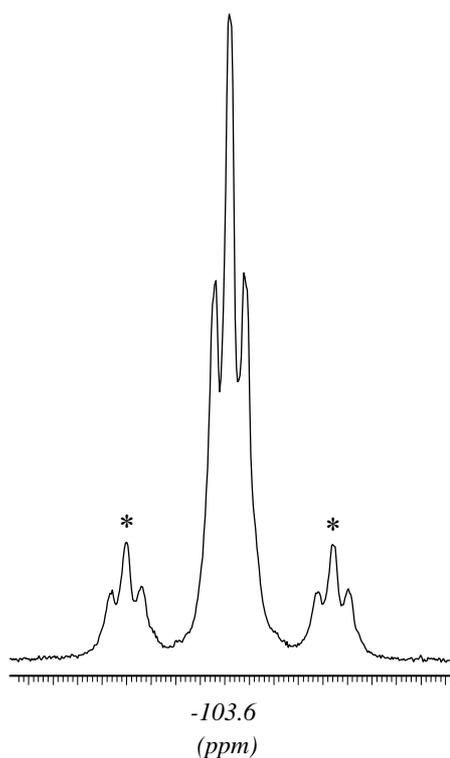


Abbildung 2.16:
Ausschnitt aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum von (2,6-Difluorphenyl)-xenonchlorid, 203 K, CH_2Cl_2 . Die Xenon-Satelliten sind mit (*) gekennzeichnet.

Das Reaktionsgemisch wird ^1H -, ^{13}C - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen belegen, daß es sich bei der neuen Verbindung um (2,6-Difluorphenyl)xenonchlorid handelt: im ^{129}Xe -Spektrum wird ein Triplett bei -2250 ppm detektiert, dessen Kopplung mit der im ^{19}F -Spektrum beobachteten korrespondiert. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt den typischen Habitus eines komplexen AA'BB'MM'X-Spinsystems höherer Ordnung, Xenon-Satelliten werden auch hier nicht beobachtet. Das $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum weist neben den Resonanzen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, das in einem geringen Überschuß eingesetzt wurde, nur vier weitere Signale auf. Diese können eindeutig den Kohlenstoffatomen der (2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)-Gruppe zugeordnet werden. Das Signal des *ipso*-Kohlenstoff-Atoms ist symmetrisch von ^{129}Xe -

Satelliten mit einer $^1J_{^{13}\text{C},^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung von 205 Hz umgeben. Diese Werte sind denen des Pentafluorphenylxenonchlorids ähnlich, dessen *ipso*-Kohlenstoff-Atom bei 101.6 ppm auftritt und eine $^1J_{^{13}\text{C},^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung von 208 Hz aufweist.

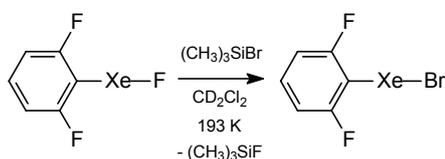
Die im Vergleich zu (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid auftretende Hochfeldverschiebung der ^{129}Xe -Resonanz um 142 ppm, die gleichzeitige Tieffeldverschiebung des C_1 -Signals um 14 ppm, sowie die Zunahme der $^3J_{^{19}\text{F},^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung um 10 Hz weist auf eine weitere Abnahme der effektiven Ladung am Xenonatom und eine Zunahme des kovalenten Bindungsanteils hin. (2,6-Difluorphenyl)xenonchlorid ist in Dichlormethan löslich und bei 195 K für mehrere Tage unzersetzt lagerbar. Danach tritt zunehmend Zersetzung zu 1,3-Difluorchlorbenzol und elementarem Xenon ein. Wird eine Lösung des Xenonchlorids in Dichlormethan auf 293 K erwärmt, ist die Zersetzung nach acht Stunden fast vollständig. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei 243 K kann (2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeCl als schwach gelber Feststoff

erhalten werden. Die Substanz zersetzt sich an feuchter Luft spontan. Im Vergleich mit Pentafluorphenylxenonchlorid zeigt sich die schon bei den entsprechenden Fluoriden beobachtete erhöhte thermische Stabilität der Difluoraryl-Verbindung darin, daß die pentafluorierte Verbindung bei Raumtemperatur bereits nach zwei Stunden vollständig zersetzt ist.

2.5.2.4 Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonbromid

Stabile Xenon-Brom-Verbindungen sind bisher nicht bekannt. Die einzigen bromhaltigen Xenon-Verbindungen sind Xenondibromid und Cäsiumbromoxenonat(VI). XeBr_2 wurde in Matrix durch Zerfall von $\text{K}^{129}\text{IBr}_2$ und $\text{Cs}^{129}\text{IBr}_2$ erhalten und weist eine mittlere Lebensdauer von $3.5 \cdot 10^{-10}$ s auf.^[129] Umsetzung von CsBr mit XeO_3 ergibt das Cäsiumbromoxenonat(VI) CsXeO_3Br , das aufgrund kristallographischer Daten als $\text{XeO}_3 \cdot \text{CsBr}$ -Addukt beschrieben wird.^[130]

Die ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung der Umsetzung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Trimethylbromsilan in perdeuteriertem Dichlormethan (Schema 2.34) verläuft analog der in den vorhergehenden Kapiteln bereits beschriebenen Reaktionen: nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten bei 193 K ist das (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid vollständig abreagiert.



Schema 2.34

^{19}F -NMR-spektroskopisch wird bei -104.4 ppm ein Triplett detektiert, das Xenon-Satelliten mit einer Kopplung von 87 Hz aufweist und keiner bisher bekannten Xenon-Verbindung zugeordnet werden kann (Abbildung 2.17). Der Betrag der Kopplung liegt im Bereich einer

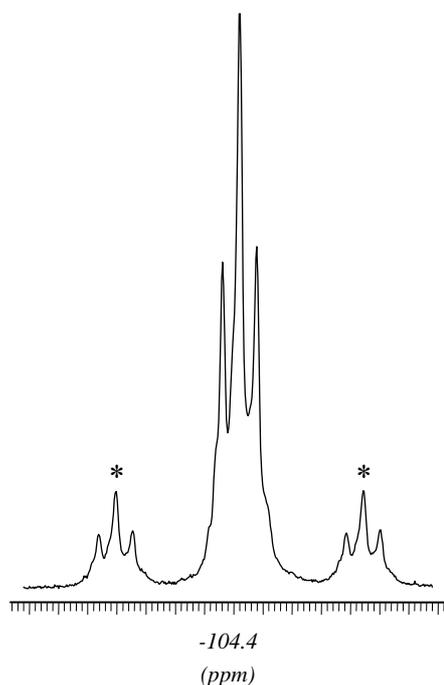


Abbildung 2.17:
Ausschnitt aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum von (2,6-Difluorphenyl)-xenonbromid, 193 K, CH_2Cl_2 . Die Xenon-Satelliten sind mit (*) gekennzeichnet.

$^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung, differiert jedoch von der des (2,6-Difluorphenyl) xenonfluorids um 17 Hz. Zusätzlich wird in der Probe nur noch Trimethylfluorsilan anhand seiner zu einem Dezett aufgespaltenen Resonanz nachgewiesen.

Die ^1H -, ^{13}C -, $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -, ^{19}F -, ^{129}Xe - und $^{129}\text{Xe}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der gelben, klaren Lösung bei 193 K ergeben die bereits beschriebenen Charakteristika von Arylxenon-Verbindungen und belegen, daß es sich bei der Verbindung um $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeBr}$ handelt. Im ^{129}Xe -NMR-Spektrum wird bei -2348 ppm ein Triplett detektiert (Abbildung 2.18), dessen Kopplung von 87 Hz mit der im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachteten korrespondiert. Durch Aufnahme eines $^{129}\text{Xe}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrums läßt sich dieses Ergebnis absichern: da

das Signal als Singulett detektiert wird (Abbildung 2.19), muß für die Aufspaltung die $^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung ursächlich sein. Im ^1H -NMR-Spektrum treten die Resonanzen der Protonen der $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ -Gruppe als komplexe Multipletts in einem integralen Verhältnis von 2:1 auf, eine $^4J_{\text{H}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung wird, wie bei allen Verbindungen dieses Typs, nicht beobachtet. Die Aufnahme der ^{13}C - und $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektren ermöglicht den Beweis des Strukturelements Xe-C_{Ar} . In beiden Spektren werden die ^{129}Xe -Satelliten beobachtet, die das *ipso*-Kohlenstoff-Atom symmetrisch mit einer $^1J_{\text{C}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung von 261 Hz umgeben (Abbildung 2.20).

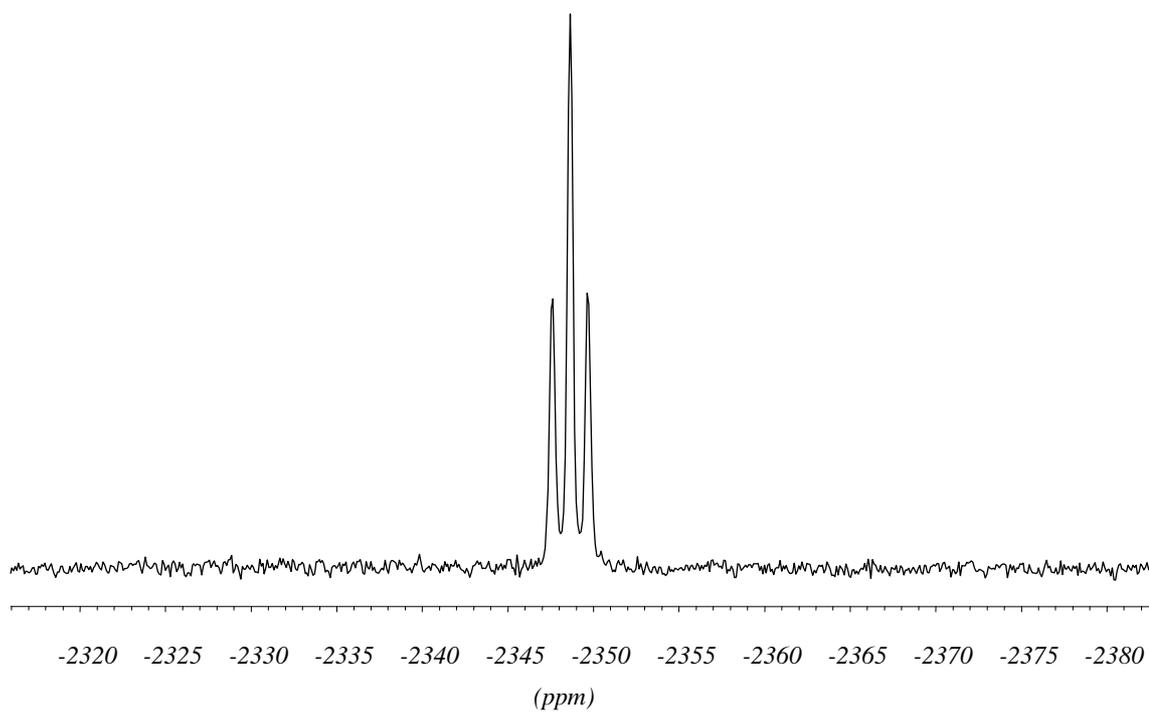


Abbildung 2.18: ^{129}Xe -NMR-Spektrum von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeBr}$ in CH_2Cl_2 , Messtemperatur 193 K

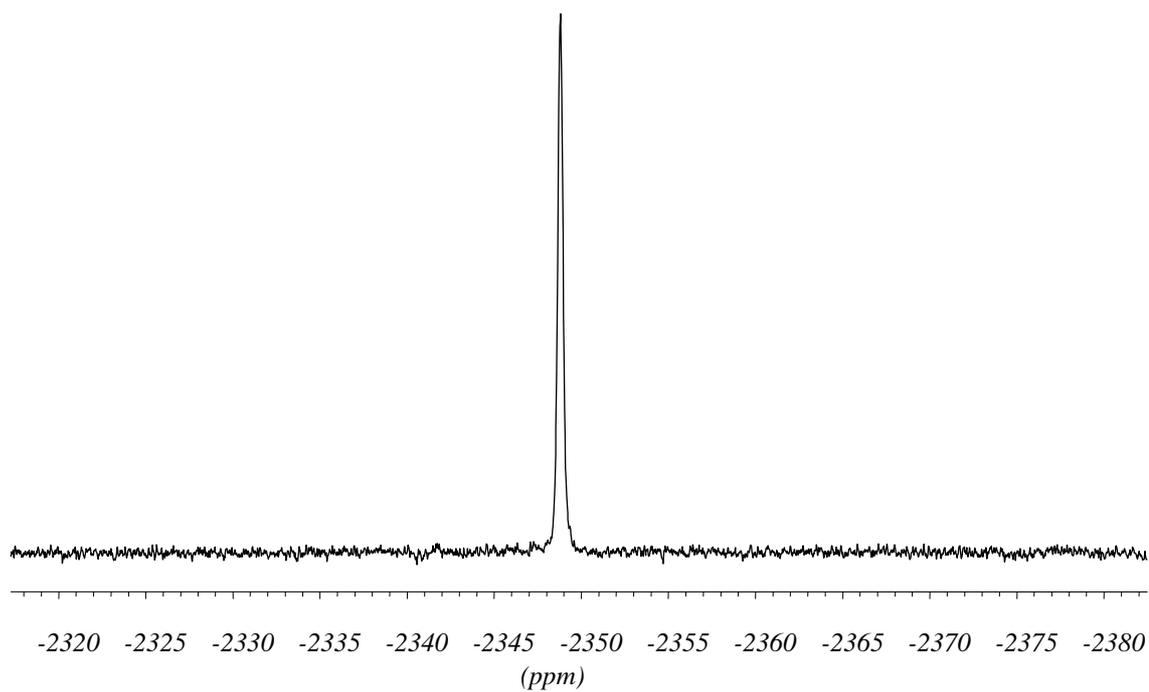


Abbildung 2.19: $^{129}\text{Xe}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeBr}$ in CH_2Cl_2 , Messtemperatur 193 K

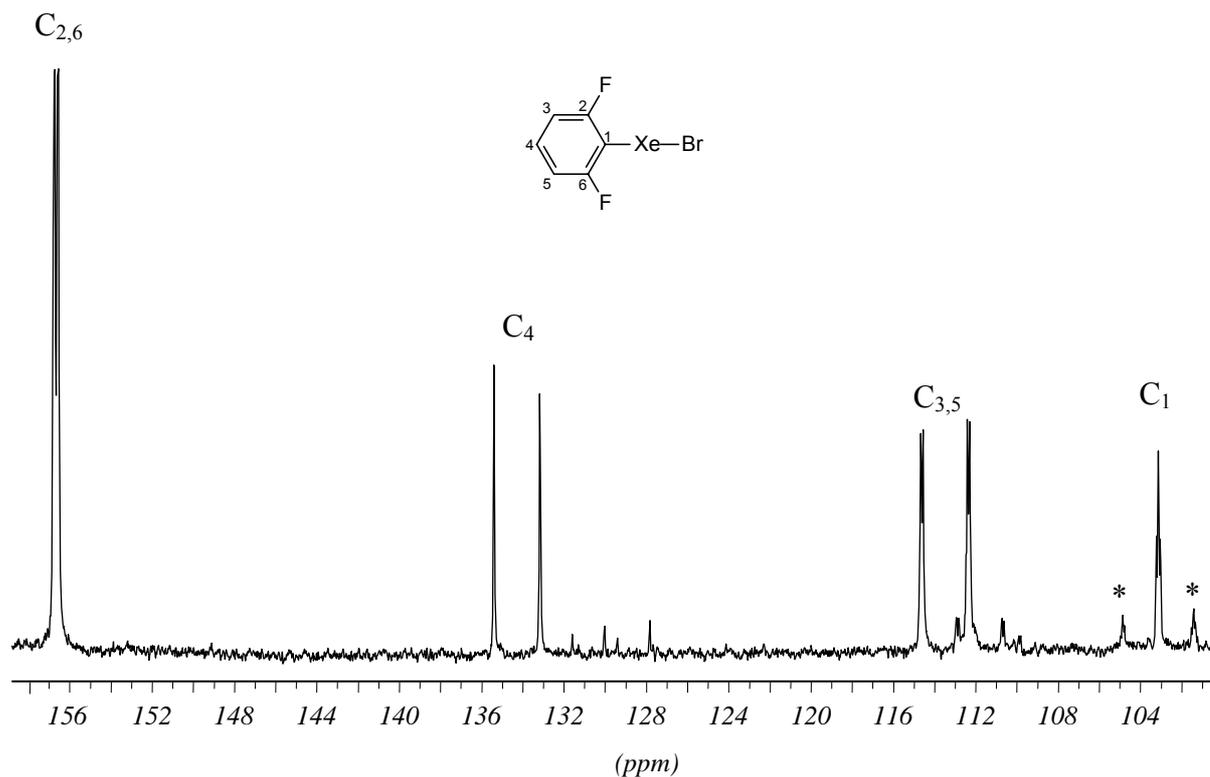


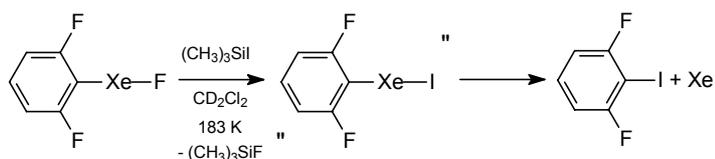
Abbildung 2.20: $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von (2,6-Difluorphenyl)xenonbromid (CD_2Cl_2 , 193K). Die Xenon-Satelliten sind mit (*) gekennzeichnet.

Die thermische Beständigkeit der Xenon-Brom-Verbindung in Dichlormethan ist im Vergleich zu den Xenon-Halogen-Bindungen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid und (2,6-Difluorphenyl)xenonchlorid erwartungsgemäß stark verringert: Erwärmen einer Lösung von (2,6-Difluorphenyl)xenonbromid in Dichlormethan auf eine Temperatur von 253 K führt bereits nach 30 Minuten zur vollständigen Zersetzung zu elementarem Xenon, 1,3-F₂-2-BrC₆H₃, sowie in geringem Maße 1,3-F₂C₆H₄. Selbst bei einer Temperatur von 195 K erweist sich das Bromid in Lösung für nur ca. acht Stunden stabil. Auch hier wird als Hauptzersetzungsprodukt 1,3-Difluor-2-brombenzol nachgewiesen.

2.5.2.5 Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$

Da die Stabilitäten von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid zum Chlorid und Bromid hin abnehmen, werden Umsetzungen mit dem Ziel der Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenoniodid bei möglichst tiefen Temperaturen durchgeführt. Zu einer bei 75 K eingefrorenen Lösung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid in Dichlormethan wird eine stöchiometrische Menge $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ zugegeben, auf 183 K aufgetaut und nach zehn Minuten ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid wird nach diesem Zeitraum nicht mehr nachgewiesen, lediglich die Resonanzen von Trimethylfluorsilan und 1,3-Difluoriodbenzol, sowie Spuren von 1,3-Difluorbenzol werden beobachtet. Ein direkter Hinweis auf (2,6-Difluorphenyl)xenoniodid anhand einer Resonanz, die Analogiebetrachtungen zu den bereits dargestellten Halogeniden nach bei ca. -105 ppm zu erwarten ist, tritt nicht auf.

Die Bildung von Trimethylfluorsilan ist Indiz für einen Fluor-Iod-Austausch an (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid. Da 1,3-Difluorhalogenbenzole als Zerfallsprodukte von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid, -chlorid und -bromid beobachtet werden, kann das Auftreten von 1,3-Difluoriodbenzol durch den Zerfall von (2,6-Difluorphenyl)xenoniodid erklärt werden (Schema 2.35).

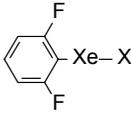


Schema 2.35

Für die (2,6-Difluorphenyl)xenonhalogenide (F, Cl, Br, I) werden vollständige Geometrieoptimierungen (B3LYP/cc-pVTZ) durchgeführt (siehe Kap. 2.6.0.0). Die errechneten Strukturen repräsentieren absolute Minima der Energie-Hyperfläche, da bei den im Anschluß durchgeführten Frequenzanalysen keine imaginären Frequenzen auftreten.

Gemäß den Ergebnissen der quantenmechanischen Berechnungen handelt es sich bei (2,6-F₂C₆H₃)XeI um eine stabile Verbindung. Auch die quantenmechanische Berechnung der Elektronenlokalisationsfunktion ergibt keinen Anhaltspunkt für eine intrinsische Instabilität

Tabelle 2.11:
Ausgewählte berechnete (B3LYP/cc-pVTZ) Strukturparameter der (2,6-Difluorphenyl)-xenonhalogenide (F, Cl, Br, I). Van-der-Waals-Radien nach Lit.^[131]

	d(XeC _{ipso}) [pm]	d(XeX) [pm]	Σ Van-der-Waals-Radien (Xe-E)
F	221.3	211.4	351
Cl	225.2	263.9	397
Br	228.5	279.0	413
I	232.2	302.3	435
			401(C)

in das entsprechende 1,3-Difluorhalogenbenzol unter den (2,6-Difluorphenyl)xenonhalogeniden bei (2,6-F₂C₆H₃)XeI am stärksten vorgeprägt. Hierin liegt ein möglicher Erklärungsansatz dafür, daß es trotz mehrfacher Versuche nicht gelingt, mit (2,6-F₂C₆H₃)XeI die erste Iod-Xenon-Verbindung zu synthetisieren.

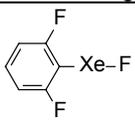
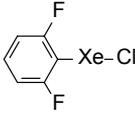
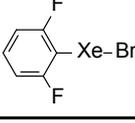
der Xenon-Iod-Bindung (siehe Kap. 2.7.0.0). Der Vergleich der Xenon-C_{ipso}-, sowie -Halogen-Bindungslängen zeigt jedoch, daß mit zunehmendem Atomradius des Halogens erwartungsgemäß eine Aufweitung beider Bindungen erfolgt (Tabelle 2.11). Obwohl die Bindungslängen jeweils kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien sind, läßt der Wert der Xe-I-Bindungslänge erkennen, daß die Bindungsstärke nur schwach ausgeprägt sein kann. Zusätzlich erreicht die Xenon-C_{ipso}-Bindung bei (2,6-F₂C₆H₃)XeI einen Wert, der im Bereich der längsten bisher bekannten Xenon-Kohlenstoff-Bindung (237.2 pm, gemittelt), beobachtet an Xe(C₆F₅)₂, liegt. Folglich ist die Tendenz zum Zerfall

2.5.2.5.1 Vergleichende Diskussion NMR-spektroskopischer Daten der (2,6-Difluorphenyl)xenonhalogenide

Da sich (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid, (2,6-Difluorphenyl)xenonchlorid und (2,6-Difluorphenyl)xenonbromid strukturell nur durch ihre terminalen Substituenten unterscheiden, kann durch einen Vergleich der NMR-Daten der Einfluß, der allein auf die Halogene zurückzuführen ist, ermittelt werden (Tabelle 2.12).

Die Betrachtung der ^{129}Xe -NMR-Daten bestätigt die generelle und auch bei Xenon-Aryl-Verbindungen bereits beobachtete Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Elektronendichte am Xenon-Atom^[78, 89]: mit abnehmender Elektronegativität des Halogenatoms und folglich erhöhter Elektronendichte am Xenon wird die ^{129}Xe -Resonanz zu hohem Feld verschoben: die Differenz der chemischen Verschiebungen von Fluorid und Bromid beträgt 330 ppm. Einen Hochfeldshift zeigt auch die $^{19}\text{F}_{ortho}$ -Resonanz, wengleich sich die Werte hier nur in geringerem Maße aufgrund des kleineren Bereichs der ^{19}F -chemischen Verschiebung unterscheiden.

Tabelle 2.12

Verbindung	$\delta(^{129}\text{Xe})$ [ppm]	$\delta(^{19}\text{F}_{ortho})$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C}_1)$ [ppm]	Kopplungen [Hz]	LM/T [K]	Kap.
	- 2018	- 100.6 (2,6-F)	90.0	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 70$ $^1J(^{129}\text{Xe}-^{13}\text{C}) = 168$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2 / 203$	2.5.1.1
	- 2250	- 103.6 (2,6-F)	104.1	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 79$ $^1J(^{129}\text{Xe}-^{13}\text{C}) = 205$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 203$	2.5.2.3
	- 2348	- 104.4 (2,6-F)	103.7	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 87$ $^1J(^{129}\text{Xe}-^{13}\text{C}) = 261$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 193$	2.5.2.4

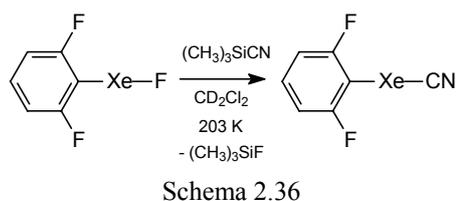
Mit abnehmender Elektronegativität wird gleichzeitig auch eine Vergrößerung des Betrages der ${}^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplungskonstanten um jeweils ca. 9 Hz beobachtet. Die ${}^1J_{\text{C}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplungen der drei Verbindungen erreichen im Vergleich zu den bereits bekannten Verbindungen (2,6-Difluorphenyl)xenontetrafluorborat und -trifluormethansulfonat (jeweils 102.1 Hz) sehr hohe Werte. Auch hier zeigt sich eine Korrelation zur Elektronegativität des Substituenten: mit zunehmender Elektronendichte am Xenon-Atom vergrößert sich der Betrag der ${}^1J_{\text{C}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung. Die Differenzen der Kopplungskonstanten betragen 37 Hz (F/Cl) und 56 Hz (Cl/Br).

Den ${}^{13}\text{C}$ -Resonanzen der (2,6-Difluorphenyl)xenonhalogenide ist gemeinsam, daß die an Xenon gebundenen C-Atome von allen Kohlenstoffatomen im Aromaten die größte Abschirmung und somit einen Hochfeldshift zeigen. Ein direkter Zusammenhang zu der Elektronegativität der Substituenten und der chemischen Verschiebung des *ipso*-Kohlenstoffs der (2,6-F₂C₆H₃)-Gruppe ist jedoch nicht erkennbar: vom Chlorid zum Bromid tritt ein Tieffeldshift auf, der nicht mit dem Bild der Ladungsverteilungen in Einklang steht.

Um diese empirischen Betrachtungen zu stützen, wird untersucht, ob eine Korrelation der NMR-Daten mit auf Basis von *ab-initio*-Rechnungen zugänglichen Parametern möglich ist (siehe Kap. 2.7.0.0).

2.5.2.6 Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenoncyanid

Die einzige, bisher in der Literatur beschriebene, unsymmetrische homoleptische Xenon-Kohlenstoff-Verbindung ist das Pentafluorphenylxenoncyanid, das durch Reaktion von Trimethylcyansilan mit Pentafluorphenylxenonfluorid erhalten werden kann (Schema 2.30, Seite 66).^[76] Daher liegt es nahe, analog zu den in den vorangehenden Kapiteln beschriebenen Umsetzungen, die Möglichkeit der Synthese von (2,6-Difluorphenyl)xenoncyanid zu untersuchen. Wird (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Trimethylcyansilan in Dichlormethan bei 203 K umgesetzt, so wird nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten ¹⁹F-NMR-spektroskopisch das quantitative Abreagieren von (2,6-F₂C₆H₃)XeF und die Bildung von (CH₃)₃SiF nachgewiesen (Schema 2.36):



Außerdem wird ein neues Signal bei -102.8 ppm detektiert, das von Xenon-Satelliten umgeben ist, aus denen sich eine ³J_{F¹²⁹Xe}-Kopplung von 80 Hz ableiten läßt, und das keiner bisher bekannten Xenon-Verbindung zugeordnet werden kann.

Die ¹H-, ¹³C{¹⁹F}- und ¹²⁹Xe-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der farblosen, klaren Lösung ergeben die bereits beschriebenen Charakteristika von Arylxenon-Verbindungen und belegen, daß es sich bei der Verbindung um (2,6-F₂C₆H₃)XeCN handelt. Im ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum wird bei -2359.1 ppm ein Triplet detektiert, dessen Kopplung von 80 Hz mit der im ¹⁹F-NMR-Spektrum beobachteten korrespondiert. Die Aufnahme des ¹³C{¹⁹F}-NMR-Spektrums ermöglicht den Beweis des Strukturelements Xe-C_{Ar}: das *ipso*-Kohlenstoff-Atom ist symmetrisch von ¹²⁹Xe-Satelliten umgeben, aus denen eine ¹J_{C¹²⁹Xe}-Kopplung von 150 Hz abgeleitet wird. Eine ¹J_{C¹²⁹Xe}-Kopplung zu dem Kohlenstoffatom der CN-Gruppe wird nicht beobachtet. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Pentafluorphenylxenoncyanid, bei denen diese

Kopplung nur an der ^{13}C -angereicherten Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe}^{13}\text{CN}$ beobachtet werden kann. Tabelle 2.13 zeigt eine vergleichende Übersicht ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten von $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{XeCN}$ und $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeCN}$.

Tabelle 2.13

RXeCN	$\delta(^{129}\text{Xe})$ [ppm]	$^3\text{J}^{129}\text{Xe}^{19}\text{F}$ [Hz]	$\delta(^{19}\text{F}_{ortho})$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C}(\text{CN}))$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C}(\text{C}_{ipso}))$ [ppm]	$^1\text{J}(^{13}\text{C}^{129}\text{Xe})$ [Hz]
$(\text{C}_6\text{F}_5)^{[a]}$	-2061.2 ^[b]	86	-131.5	125.7	103.1	66
$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$	- 2359.1	80	-102.8	127.4	96.3	150

^[a] Lit. ^[76]

^[b] $\delta(\text{XeF}_2) = \delta(\text{XeOF}_4) + 1822 \text{ Hz}$

Ein Einfluß auf die ^{13}C -Resonanzen der CN-Gruppe ist nur in geringem Maße zu beobachten. Die stark unterschiedlichen Werte der chemischen Verschiebungen der C_{ipso} -Atome der Aromaten spiegeln die stark unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse der 2,6-Difluorphenyl-Gruppe im Vergleich zur Pentafluorphenyl-Gruppe wieder. Bei dem Vergleich der ^{129}Xe -NMR-Resonanzen setzt sich ein bereits an den (2,6-Difluorphenyl)xenonhalogeniden (Kap. 2.5.2.5.1) beobachteter Trend fort: mit zunehmender positiver Partiaalladung des Xenon-Atoms, bedingt durch die abnehmende Gruppenelektro negativität der 2,6-Difluorphenyl-Gruppe im Vergleich zur Pentafluorphenyl-Gruppe, wird ein Hochfeldshift der ^{129}Xe -Resonanz verursacht.

Um zu überprüfen, ob eine Korrelation der NMR-Daten mit auf Basis von *ab-initio*-Rechnungen zugänglichen Parametern möglich ist, wird auch zu $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeCN}$ eine vollständige Geometrieoptimierung und Frequenzanalyse (B3LYP/cc-pVTZ) (siehe Kap. 2.6.0.0), sowie eine Analyse der Elektronenlokalisationsfunktion durchgeführt (siehe Kap. 2.7.0.0).

2.5.2.7 Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonisocyanat

Gegenüber der großen Anzahl Xenon-Sauerstoff-Verbindungen ist die Anzahl von Verbindungen mit Xenon-Stickstoff-Bindung gering. Mit der Synthese von $\text{FXeN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ gelangen R. D. LEBLOND und D. D. DESMARTEAU 1974^[36] die Darstellung der ersten Verbindung mit einer Xe-N-Bindung, die 1982 röntgenkristallographisch belegt werden konnte.^[132] Dem gleichen Arbeitskreis gelang mit der Synthese von $\text{Xe}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]_2$ die Darstellung der ersten homoleptischen Xenon-Stickstoff-Verbindung, außerdem konnte die Komplexverbindung $\{[(\text{FSO}_2)_2\text{NXe}]_2\text{F}\}^+[\text{AsF}_6]^-$ NMR- und Ramanspektroskopisch charakterisiert werden.^[37] 1987 wurde von A. A. A. EMARA und G. J. SCHROBILGEN bei den Reaktionen von RCN mit $[\text{XeF}]^+$ in wasserfreiem Fluorwasserstoff ^{129}Xe -, ^{19}F -, ^{14}N -, ^{13}C -, und ^1H -NMR-spektroskopisch die Bildung von $[\text{RCNXeF}]^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{CH}_2\text{F}, \text{Et}, \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{F}_7, \text{C}_6\text{F}_5$) beobachtet.^[133] Mit der Darstellung von $[\text{C}_5\text{F}_5\text{NXeF}]^+$ und $[\text{4-F}_3\text{CC}_5\text{F}_4\text{NXeF}]^+$ gelang dieser Arbeitsgruppe der Nachweis der ersten Xenon-Stickstoff-Verbindungen mit aromatischen Substituenten.^[134] J. M. WHALEN und G. J. SCHROBILGEN gelang mit der Synthese von $[\text{F}_5\text{TeN}(\text{H})\text{Xe}]^+$ und $[\text{FO}_2\text{SN}(\text{H})\text{Xe}]^+$ die Darstellung von zwei weiteren Xenon-Stickstoff-Verbindungen, deren ^{129}Xe -NMR-Shifts auf das Vorliegen von stark kovalenten Xe-N-Bindungen schließen lassen.^[135]

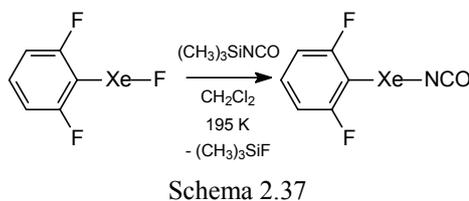
Nur wenige Reaktionen zur Synthese eines Xenonisocyanates sind bisher beschrieben worden: Während XeF_2 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnNCO}$ unter Zersetzung^[68] reagiert, führt die Umsetzung mit CF_3NCO unter oxidativer Fluorierung und Dimerisierung zu $[\text{CF}_3(\text{OCF})\text{N}]_2$.^[136] Bei der Umsetzung von XeF_2 mit NaOCN postuliert T. M. KLAPÖTHKE aufgrund der Analyse von Zersetzungsprodukten FXeNCO als Intermediat. Für das Auftreten von FXeOCN werden jedoch keine experimentellen Hinweise gefunden.^[137] Gestützt wird dieses Postulat durch *ab-initio*-Rechnungen auf korreliertem MP2-Level (MP2/6-31G(d)(C,N,O,F)/LanL2DZ(Xe)), denzufolge die Grundzustandsenergie von FXeNCO um $18.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ niedriger als die von FXeOCN liegt.

Ausschließlich auf Grundlage der als Reaktionsprodukte auftretenden β -Fluoroisocyanaten und β -Isocyanotriflaten wird die intermediäre Bildung von FXeNCO ,

bzw. $\text{OCNXeOSO}_2\text{CF}_3$ bei der Reaktion von $\text{XeF}_2/(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ mit Alkenen und Aromaten postuliert.^[138, 139]

Erst kürzlich gelang mit der IR-spektroskopischen Beobachtung von HXeNCO , das bei der Photolyse von HNCO bei 193 nm in einer Xenonmatrix entsteht, der erste direkte Nachweis eines Xenonisocyanates.^[140] Quantenmechanische Berechnungen ergeben, daß es sich bei der Verbindung nicht um einen Van-der-Waals-Komplex, sondern um eine kovalente Verbindung handelt.^[141-143]

Nachdem es bereits gelungen ist, durch Umsetzung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Trimethylsilanen bisher nicht zugängliche Xenon-Verbindungen darzustellen, wird der Versuch unternommen, (2,6-Difluorphenyl)xenonisocyanat gemäß Schema 2.37 darzustellen:



Bereits nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten bei 195 K ist das (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid vollständig abreagiert. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird bei -102.3 ppm ein neues, ansatzweise zu einem Triplet aufgespaltenes Signal detektiert (Abbildung 2.21), das Xenon-Satelliten mit einer Kopplung von 68 Hz aufweist und keiner bisher bekannten Xenon-Verbindung zugeordnet werden kann.

Aufgrund der ambidenten nucleophilen Eigenschaften der Isocyanat-Gruppe sind sowohl die Bildung des (2,6-Difluorphenyl)xenonisocyanates, als auch des (2,6-Difluorphenyl)-xenoncyanates denkbar. Die ^1H -, ^{13}C -, $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -, ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegen eindeutig die Bildung des Isocyanates: aufgrund des Quadrupolmomentes des ^{14}N -Kerns weist sowohl das Signal des ^{129}Xe -, als auch des *ipso*-Kohlenstoff-Atoms mit 560 Hz bzw. 120 Hz eine große, temperaturunabhängige Halbwertslinienbreite auf, die, wenn auch in geringerem Maße, an dem Signal der *ortho*-Fluor-Atome beobachtet wird ($\tau_{1/2} = 29$ Hz). Dynamische Effekte für die Linienverbreiterungen können ausgeschlossen werden, da beispielsweise die ^{13}C -Resonanz

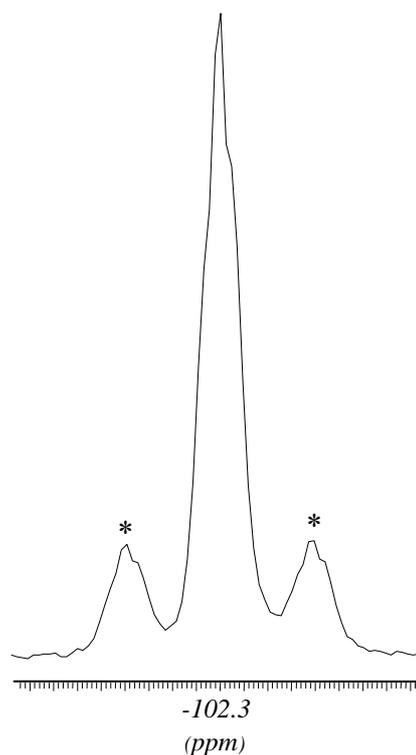
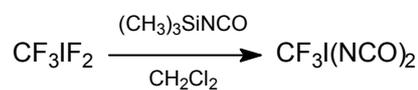


Abbildung 2.21:
Ausschnitt aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum von (2,6-Difluorphenyl)-xenonisocyanat, 195 K, CH_2Cl_2 . Die Xenon-Satelliten sind mit (*) gekennzeichnet.

der NCO-Gruppe keine Linienverbreiterung aufweist. Diese Beobachtungen decken sich mit den bisher in der Literatur beschriebenen Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Xenon-Stickstoff-Verbindungen: auch hier wird eine starke Linienverbreiterung der ^{129}Xe -Resonanz aufgrund des hohen Quadrupolmomentes des ^{14}N -Kerns beobachtet, welche die Beobachtung einer Xenon-Stickstoff-Kopplung nur an ^{15}N -angereicherten Verbindungen möglich macht^[144] (Ausnahme: $[\text{s-C}_3\text{F}_3\text{N}_2\text{NXeF}]^+[\text{AsF}_6]^-$ ^[145]).

Gestützt werden die experimentellen Ergebnisse durch Dichtefunktionalrechnungen (B3LYP/cc-pVTZ): während die Geometrieoptimierung des 2,6-Difluorphenylxenonisocyanates ein absolutes Minimum mit ausschließlich positiven Frequenzen der Normalmoden ergibt, wird für das Cyanat nur eine Geometrie mit einer imaginären Frequenz gefunden, die damit die Bedingung eines Übergangszustandes erfüllt (siehe Kap. 2.6.0.0).

Eine zu der Xenon(II)-Verbindung isoelektronische Iod(I)-Verbindung des Typs $[\text{Ar}_r\text{INCO}]^+$ existiert nicht. Jedoch gelingt ein Fluor/NCO-Austausch mit Trimethylisocyanosilan unter vergleichbaren Bedingungen an CF_3IF_2 .^[146]

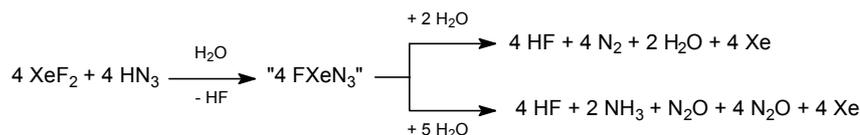


Schema 2.38

Auch hier wird nur die Bildung des Isocyanates beobachtet und nicht die des Konstitutionsisomeren.

2.5.2.8 Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonazid

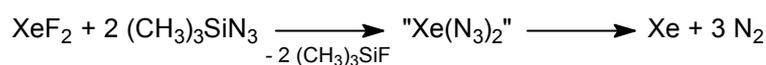
Ebenso wie bei der Umsetzung von XeF_2 mit NaOCN (Schema 2.39), postuliert T. M. KLAPÖTHKE et al. aufgrund der Analyse von Zersetzungsprodukten FXeN_3 als Intermediat der Reaktion von XeF_2 mit HN_3 und NaN_3 .^[137]



Schema 2.39

Ab-initio-Rechnungen auf korreliertem MP2-Level (MP2/6-31G(d)(C,N,F)/LanL2DZ(Xe)) zufolge erweist sich FXeN_3 als stabil gegenüber dem Zerfall in Xe und N_2 und besitzt im Grundzustand eine Geometrie, die ein absolutes Minimum der Potentialhyperfläche darstellt.

K. O. CHRISTE et al. interpretiert die Bildung von Xe und N_2 bei Reaktion von XeF_2 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ durch den Zerfall von $\text{Xe}(\text{N}_3)_2$ (Schema 2.40). Die bei der Zersetzung postulierten Azid-Radikale konnten jedoch nicht durch Reaktion mit Fluorolefinen abgefangen werden.^[147]

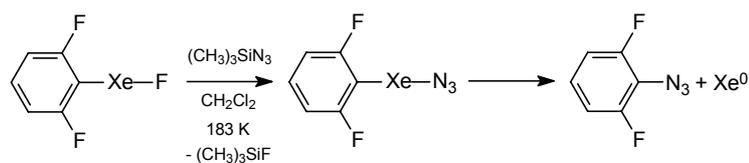


Schema 2.40

Mit dem Ziel, den stabilisierenden Einfluß der (2,6-Difluorphenyl)-Gruppe zur Synthese einer Xe-N_3 -Verbindung zu nutzen, wird die Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Trimethylsilylazid untersucht. Da von großer Instabilität der Ziel-Verbindung auszugehen ist, werden die Umsetzungen möglichst rasch bei möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt.

Wird zu einer gefrorenen Lösung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid in Dichlormethan Trimethylsilylazid zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 183 K erwärmt, tritt sofort die Bildung von Gasblasen auf. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird anhand der Bildung von Trimethylfluorsilan und der Abnahme der Signale des (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorids ein F/N₃-Austausch nachgewiesen. Gleichzeitig tritt ein wenig intensives Triplett bei -102.1 ppm auf, das von Xenon-Satelliten mit einer $^3J_{\text{F},^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung von 82 Hz umgeben ist und als erster Anhaltspunkt für die Bildung von (2,6-Difluorphenyl)xenonazid gewertet wird. In dem sofort im Anschluß aufgenommenen ^{129}Xe -NMR-Spektrum kann jedoch weder das Signal von noch nicht abreagiertem (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid, noch ein Signal einer neuen Xenon-Verbindung detektiert werden: die notwendige Zeitdauer zur Aufnahme des ^{129}Xe -NMR-Spektrums übersteigt die Lebensdauer des (2,6-Difluorphenyl)xenonazids unter den Messbedingungen; das ^{129}Xe -NMR-Spektrum weist nur das Signal von elementarem Xenon auf. In dem abschließend aufgenommenen ^{19}F -NMR-Spektrum wird als Hauptprodukt der Umsetzung 1,3-F₂-2-(N₃)C₆H₃ nachgewiesen.

Da 1,3-Difluorbenzole als Zerfallsprodukte aller bisher synthetisierten (2,6-Difluorphenyl)xenon-Verbindungen beobachtet werden, kann die Bildung von 1,3-F₂-2-(N₃)C₆H₃ durch den Zerfall von (2,6-Difluorphenyl)xenonazid gemäß Schema 2.41 erklärt werden:



Schema 2.41

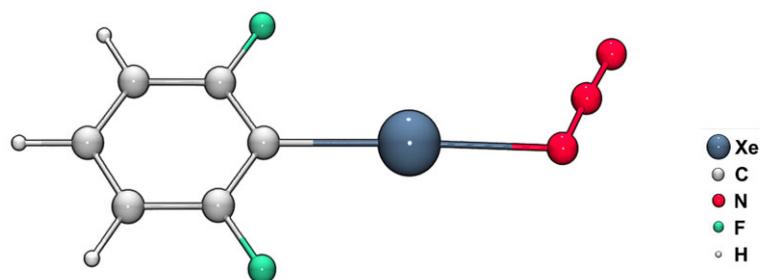


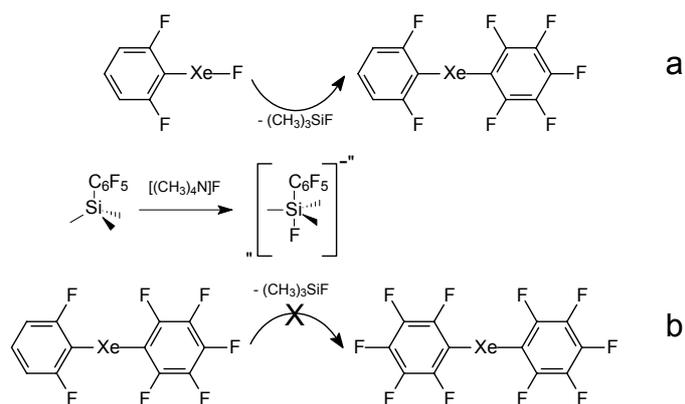
Abbildung 2.22: berechnete Struktur von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeN}_3$ (B3LYP/cc-pVTZ): $d_{\text{XeC}}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)=228.8$ pm, $d_{\text{XeN}}=240.7$ pm

Um einen Hinweis auf die theoretische Existenz der Verbindung zu gewinnen, werden quantenmechanische Rechnungen zu der Verbindung durchgeführt (siehe Kap. 2.6.0.0).

Die Geometrieoptimierung ergibt für (2,6-Difluorphenyl)xenonazid ein absolutes Minimum mit ausschließlich positiven Frequenzen der Normalmoden. Die daraus resultierende Struktur zeigt Abbildung 2.22. Mit 240.7 pm resultiert ein Xe-N-Abstand, der deutlich geringer als die Summe der Xenon- und Stickstoff-Van-der-Waals-Radien (370 pm),^[98] sowie der röntgenographisch ermittelten Xe-N-Bindungslänge in $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe} \cdot 2,6\text{-F}_2\text{H}_3\text{C}_5\text{N}][\text{AsF}_6]$ ist.^[100] Jedoch wird im Vergleich zu den auf Dichtefunktional-Niveau berechneten Bindungslängen von (2,6-Difluorphenyl)xenonisocyanat deutlich, daß sowohl die Xe-C_{ARYL}-, als auch die Xe-N-Bindung aufgeweitet und somit erwartungsgemäß schwächer sind. Dies korrespondiert mit der, trotz der niedrigen Reaktions- und Messtemperatur beobachteten, großen Instabilität der Xenon-Verbindung.

2.5.2.9 Darstellung von (Pentafluorphenyl)(2,6-difluorphenyl)xenon

Die bisher beschriebenen Umsetzungen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Silanen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ verlaufen spontan bei tiefer Temperatur nahezu quantitativ unter Bildung von $2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{XeX}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$. Wird zu einer Lösung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid in Dichlormethan, die kein gelöstes überschüssiges Fluorid enthält, $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ bei 233 K zugegeben, so läßt sich ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachweisen, daß beide Produkte nebeneinander vorliegen, ohne daß eine Reaktion stattfindet. Temperaturerhöhung auf 293 K führt zu einer Zersetzung des $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ zu 1,3-Difluorbenzol. $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ als Anzeichen einer Reaktion mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ wird nicht beobachtet. Erst nach Zugabe einer katalytischen Menge $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ kommt es zur Reaktion (Schema 2.42, a): die schwache Gelbfärbung der Lösung vertieft sich, und ein weißer Feststoff fällt aus.



Schema 2.42

Im ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches werden die Signale der Edukte nicht mehr detektiert und neben dem Dezett von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ treten weitere Signale im aromatischen Bereich der chemischen Verschiebung auf. Durch Filtrieren über eine auf 197 K gekühlte Fritte wird der schwach gelbliche Feststoff abgetrennt und mit auf 195 K gekühltem Pentan gewaschen. Versuche, den Feststoff zu manipulieren, scheitern an einer im Vergleich zu Bis(pentafluorphenyl)xenon noch weiter erhöhten Explosivität: unter trockener Argon-Atmosphäre zersetzt sich der Feststoff bei ca. 243 K schlagartig.

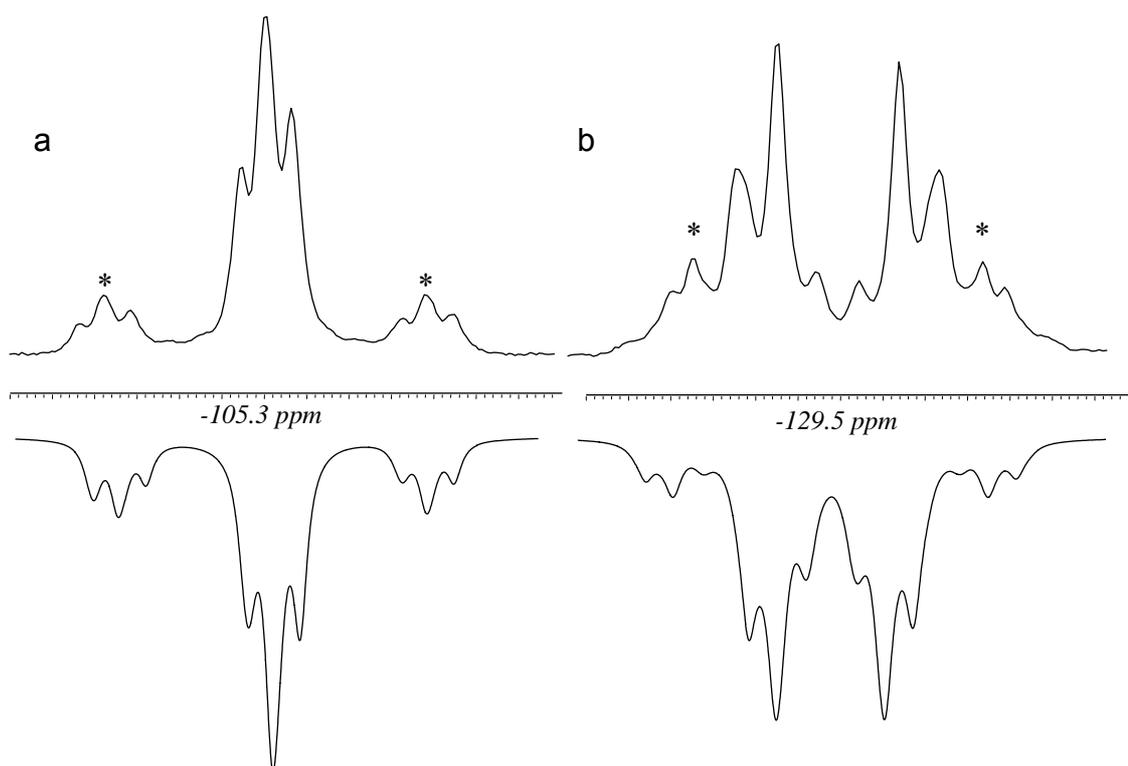


Abbildung 2.23: **oben**: Ausschnitte des experimentellen ^{19}F -NMR-Spektrums der a) *ortho*-Fluor-Atome der (2,6-Difluorphenyl)gruppe, b) *ortho*-Fluor-Atome der Pentafluorphenylgruppe, 203 K, CH_2Cl_2 ; **unten**: jeweilige simulierte Spektren; Xenon-Satelliten sind mit (*) gekennzeichnet.

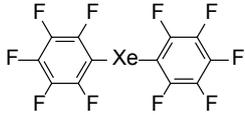
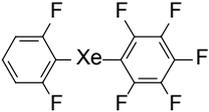
Nach Wiederaufnahme in Dichlormethan wird die feinkristalline Substanz ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigt sich, daß durch Substitution des terminalen Fluor-Atoms gegen die Pentafluorphenylgruppe (C_6F_5) $\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ gebildet wurde. Diese Verbindung zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum vier Signale, die aufgrund der charakteristischen Verschiebungen folgendermaßen zugeordnet werden können: -105.3 ppm *ortho*-Fluor-Atome der (2,6-Difluorphenyl)gruppe, -129.5 ppm *ortho*-Fluor, -154.0 ppm *para*-Fluor und -157.6 ppm *meta*-Fluor-Atome der Pentafluorphenylgruppe (Tabelle 2.14). Die *ortho*-Fluor-Atome der (2,6-Difluorphenyl)gruppe weisen eine $^3J_{^{19}\text{F},^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung von 74 Hz und die der Pentafluorphenylgruppe von 43 Hz auf (Abbildung 2.23). Der zwischen den Resonanzen der *ortho*-Fluor-Atome auftretende Dacheffekt ist Indikator für das Vorliegen eines Spinsystems höherer Ordnung, weitere Kopplungen lassen sich daher nur bedingt direkt ableiten und werden durch Simulation der Spektren abgesichert.

Tabelle 2.14: Ausgewählte NMR-Daten von Bis(pentafluorphenyl)xenon^[75], (Pentafluorphenyl)(2,6-Difluorphenyl)xenon, Bispentafluorphenyliod(III)tetrafluorborat^[53, 89] und Pentafluorphenyl-(2,6-Difluorphenyl)iod(III)tetrafluorborat^[94] (die entsprechenden Daten sind weitgehend unabhängig von dem Anion, vgl. z.B. Bispentafluorphenyliod(III)hexafluoroniobat^[148]); ^[a] wird nicht beobachtet.

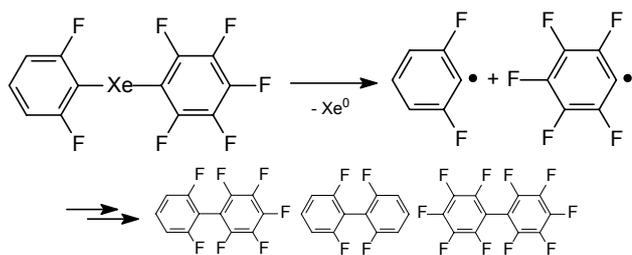
	Ar _f	$\delta(^{19}\text{F}_{ortho})$ [ppm]	$\delta(^{19}\text{F}_{para})$ [ppm]	$\delta(^{19}\text{F}_{meta})$ [ppm]	3J ($^{19}\text{F}^{129}\text{Xe}$) [Hz]	$\delta(^{129}\text{Xe})$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C}(C_{ipso}))$ [ppm]	1J ($^{13}\text{C}^{129}\text{Xe}$) [Hz]	2J ($^{13}\text{C}^{129}\text{Xe}$) [Hz]
	C ₆ F ₅	-131.4	-153.4	-158.4	45	-2376	123.2	320	148
	2,6-F ₂ C ₆ H ₃ C ₆ F ₅	-105.3 -129.5	-154.0	-157.6		-2312	126.5 125.4	105 530	29 [a]
	C ₆ F ₅	-121.5	-142.5	-156.6			93.3		
	2,6-F ₂ C ₆ H ₃ C ₆ F ₅	-94.5 -121.6	-142.7	-156.4			91.2 87.4		

Im ^{129}Xe -NMR Spektrum zeigt $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ ein komplexes Multiplett bei -2312 ppm, das in erster Näherung zwei übereinanderliegenden Triplets mit den jeweiligen $^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplungen entspricht. Die Aufklärung der ^{13}C -NMR-Daten des $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ wird durch die bei der Reaktion auftretenden Nebenprodukte, deren Resonanzen im gleichen Bereich wie von $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ liegen, erschwert, gelingt aber vollständig durch Aufnahme von $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ - und 2D-HMQC ^{13}C , ^{19}F -NMR Spektren (Tabelle 2.15).

Tabelle 2.15: ^{13}C -NMR Daten von Bis(pentafluorphenyl)xenon^[105] und (Pentafluorphenyl)(2,6-Difluorphenyl)xenon; ^[a] wird nicht beobachtet.

	Ar_f	$\delta(^{13}\text{C}_1)$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C}_{2,6})$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C}_{3,5})$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C}_4)$ [ppm]	$^1J(^{13}\text{C}^{129}\text{Xe})$ [Hz]	$^2J(^{13}\text{C}^{129}\text{Xe})$ [Hz]
		123.2	143.4	136.7	141.1	320	148
	2,6-F ₂ C ₆ H ₃	126.5	160.2	112.2	131.6	105	29
	C ₆ F ₅	125.4	143.8	136.5	140.1	530	[a]

Im 2D-HMQC- ^{19}F , ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.24) treten Crosspeaks aufgrund der $^2J_{^{13}\text{C}^{19}\text{F}}$ - und $^3J_{^{13}\text{C}^{19}\text{F}}$ -Kopplungen der *ortho*-Fluor-Atome der (2,6-Difluorphenyl)gruppe zu den C₁- (126.5 ppm) und C₄- (131.6 ppm) Kohlenstoff-Atomen der (2,6-Difluorphenyl)gruppe auf. Zusätzlich wird ein weiterer Crosspeak, bedingt durch die $^4J_{^{13}\text{C}^{19}\text{F}}$ -Kopplung der *ortho*-Fluor-Atome der (2,6-Difluorphenyl)gruppe zu dem *ipso*-Kohlenstoff-Atom der Pentafluorphenylgruppe, beobachtet. Die *ortho*-Fluor-Atome der Pentafluorphenylgruppe (Abbildung 2.25) zeigen fünf Crosspeaks: Kopplung tritt auf über die $^2J_{^{13}\text{C}^{19}\text{F}}$ -Kopplung zu C₁' (125.4 ppm), die $^2J_{^{13}\text{C}^{19}\text{F}}$ -Kopplung zu C_{3',5'} (136.5 ppm), die $^3J_{^{13}\text{C}^{19}\text{F}}$ -Kopplung zu C₄' (140.1 ppm), sowie die $^3J_{^{13}\text{C}^{19}\text{F}}$ -Kopplung zu C_{2',6'} (143.8 ppm). Zusätzlich wird die $^4J_{^{13}\text{C}^{19}\text{F}}$ -Kopplung, diesmal auf entgegengesetztem Kopplungsweg, beobachtet: es koppeln die *ortho*-Fluor-Atome der Pentafluorphenylgruppe zu dem *ipso*-Kohlenstoff-Atom der (2,6-Difluorphenyl)gruppe. Außerdem werden die $^1J_{^{13}\text{C}^{129}\text{Xe}}(\text{C}_1, \text{Xe})$ -, $^1J_{^{13}\text{C}^{129}\text{Xe}}(\text{C}_1', \text{Xe})$ - und $^2J_{^{13}\text{C}^{129}\text{Xe}}(\text{C}_{2',6'}, \text{Xe})$ -Kopplungen detektiert. Insbesondere durch das Auftreten der $^4J_{^{13}\text{C}^{19}\text{F}}$ -, sowie der $^1J_{^{13}\text{C}^{129}\text{Xe}}(\text{C}_1, \text{Xe})$ -Kopplungen wird der strukturelle Aufbau von (C₆F₅)Xe(2,6-F₂C₆H₃) eindeutig belegt.



Schema 2.43

Trotz sorgfältigem Trocknen der Edukte und Lösungsmittel, Abfüllen des $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in einer Inertgasbox ($\text{O}_2 < 1$ ppm, $\text{H}_2\text{O} < 0.5$ ppm) und Arbeiten unter trockenem Argon, wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch bei den Umsetzungen

immer die Bildung von Pentafluorbenzol beobachtet. Da Wasser als Ursache einer Hydrolyse weitgehend ausgeschlossen werden kann, ist die Deprotonierung des Dichlormethans durch das intermediär gebildete Trimethylpentafluorphenylfluorosilicats als mögliche Ursache der Pentafluorbenzolbildung in Betracht zu ziehen. Weitere Nebenprodukte können durch Zersetzung des (Pentafluorphenyl)(2,6-Difluorphenyl)xenons zu Heptafluorbiphenyl (Schema 2.43), analog der Bildung von Decafluorbiphenyl bei Zersetzung von Bis(pentafluorphenyl)xenon, oder durch Polymerisationsreaktion des Trimethylpentafluorphenylfluorosilicats zu Polyphenylen entstehen.^[149]

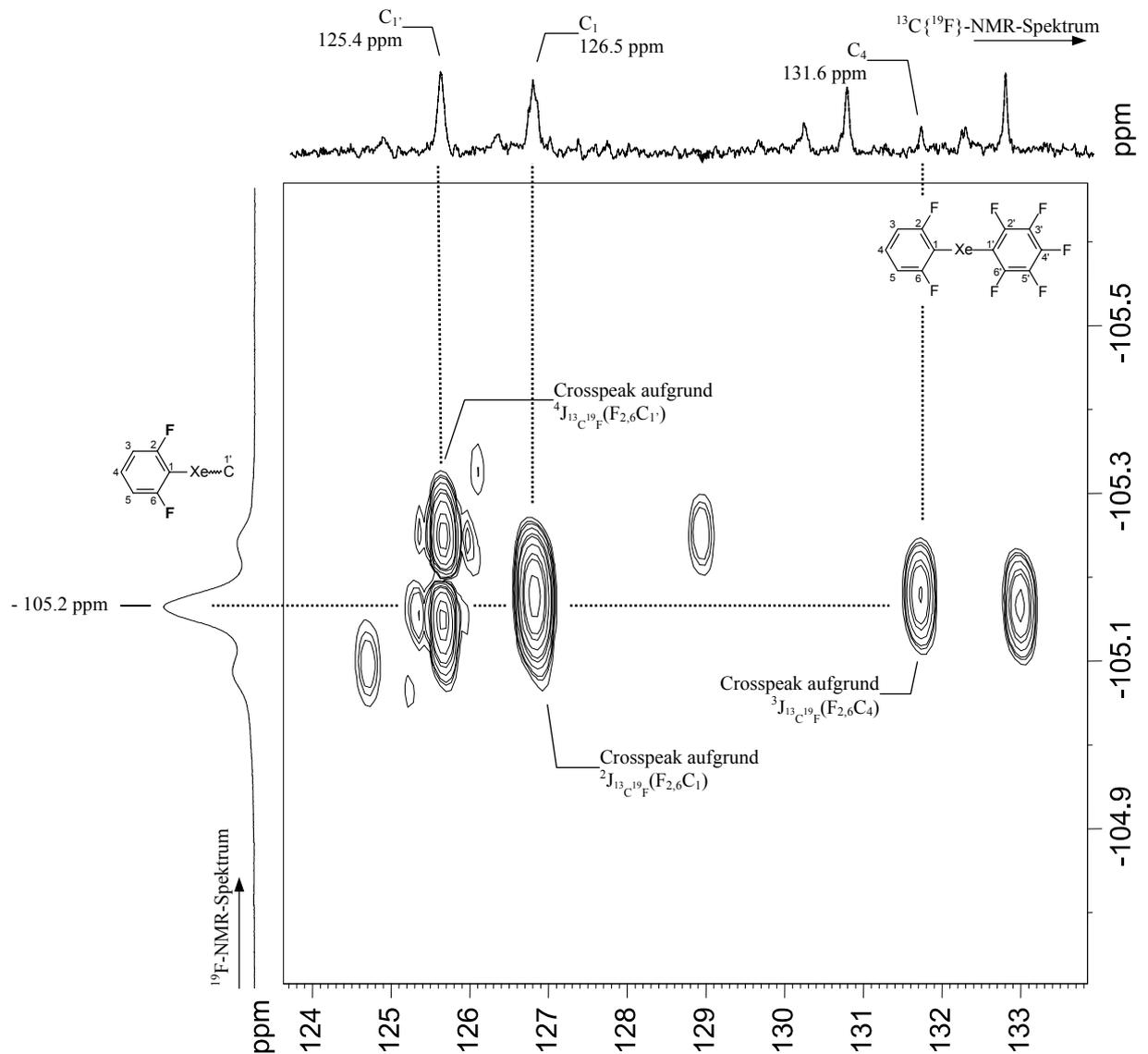


Abbildung 2.24: 2D-HMQC- ^{19}F , ^{13}C -NMR-Spektrum (DRX500) von Pentafluorphenyl(2,6-Difluorphenyl)xenon, Bereich der *ortho*-Fluor-Resonanz der (2,6-Difluorphenyl)gruppe, Lösungsmittel CD_2Cl_2 , Messtemperatur 203K, optimiert auf $^2J(\text{FC})=30\text{Hz}$, mit angelegten ^{19}F - (DRX500) und $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektren (AMX300); aufgrund der unterschiedlichen Messfrequenzen, Aufnahmebedingungen und Konzentration erscheinen die Spektrenachsen geringfügig verschoben.

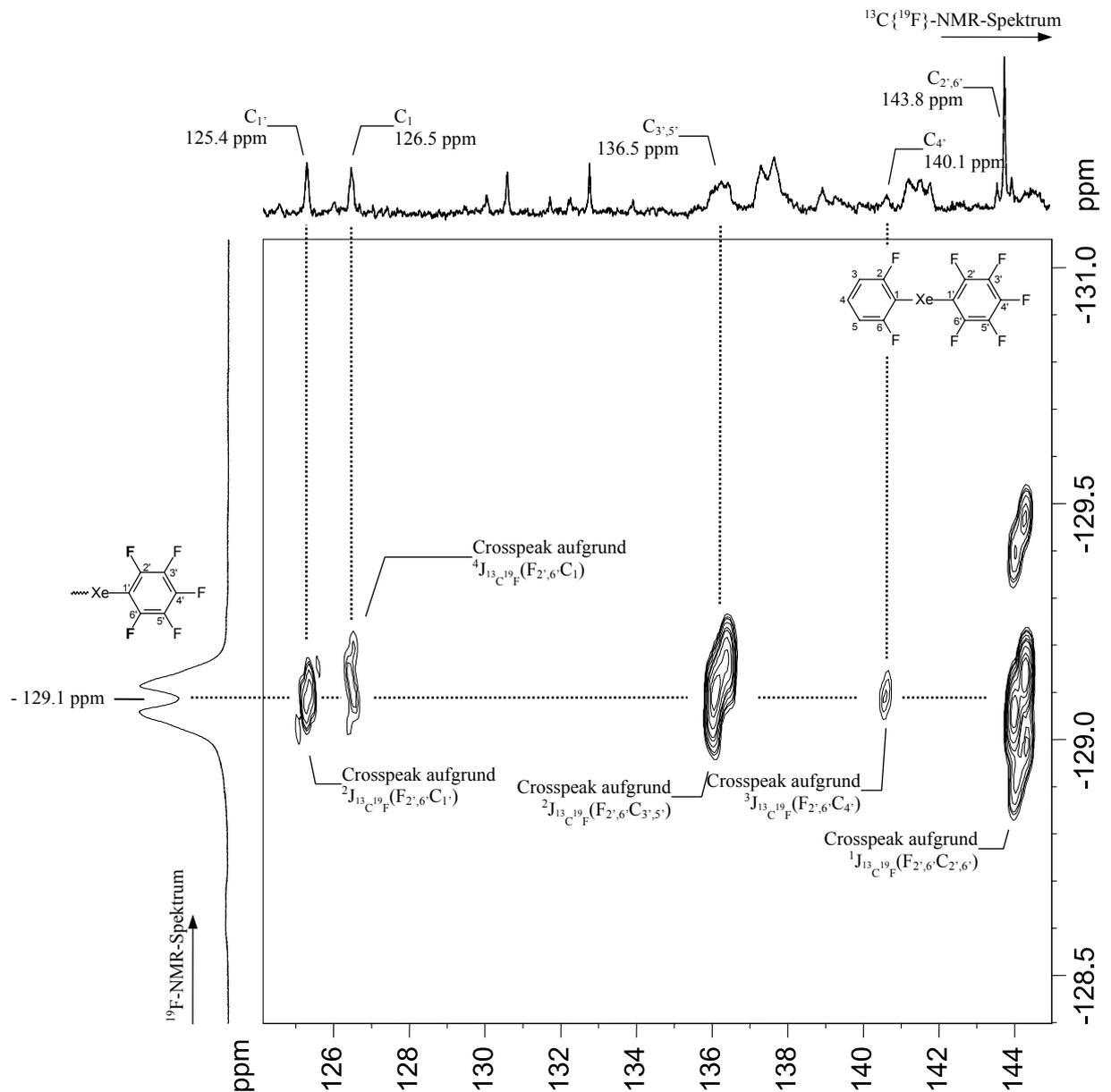
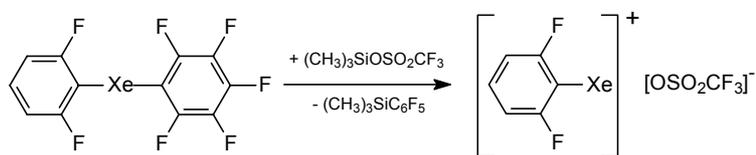


Abbildung 2.25: 2D-HMOC- ^{19}F , ^{13}C -NMR-Spektrum (DRX500) von Pentafluorphenyl(2,6-Difluorphenyl)xenon, Bereich der *ortho*-Fluor-Resonanz der Pentafluorphenylgruppe, Lösungsmittel CD_2Cl_2 , Messtemperatur 203K, optimiert auf $^2\text{J}(\text{FC})=30\text{Hz}$, mit angelegten ^{19}F - (DRX500) und $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektren (AMX300); aufgrund der unterschiedlichen Messfrequenzen, Aufnahmebedingungen und Konzentration erscheinen die Spektrenachsen geringfügig verschoben.

Bei Umsetzung von (Pentafluorphenyl)(2,6-Difluorphenyl)xenon mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ läßt sich ^{19}F -NMR-spektroskopisch die Bildung von $[\text{2,6-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Xe}][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ nachweisen (Schema 2.44):



Schema 2.44

In diesem Reaktionsverhalten zeigt sich die größere Stabilität der Xenon-Kohlenstoff-Bindung der (2,6-Difluorphenyl)gruppe gegenüber der der Pentafluorphenyl-Gruppe. Damit deckt sich die Beobachtung, daß nur eine einfache Pentafluorphenylierung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid gemäß Schema 2.42, a. stattfindet und eine Zweitsubstitution der 2,6-Difluorphenylgruppe gemäß Schema 2.42, b. zum Bis(pentafluorphenyl)xenon nicht beobachtet wird.

Gestützt werden diese Resultate durch *ab-initio*-Rechnungen (B3LYP/cc-pVTZ) (siehe Kap. 2.6.0.0). Die Geometrieoptimierung ergibt ein stabiles Minimum mit ausschließlich positiven Frequenzen, deren Ergebnis Abbildung 2.26 zeigt. Die beiden Xenon-Kohlenstoff-Bindungen weisen unterschiedliche Längen auf: die um 17 % kürzere Bindung der (2,6-Difluorphenyl)gruppe zum Xenonatom im Vergleich zur Pentafluorphenylgruppe ist Anzeichen einer stärkeren Bindung (Tabelle 2.16).

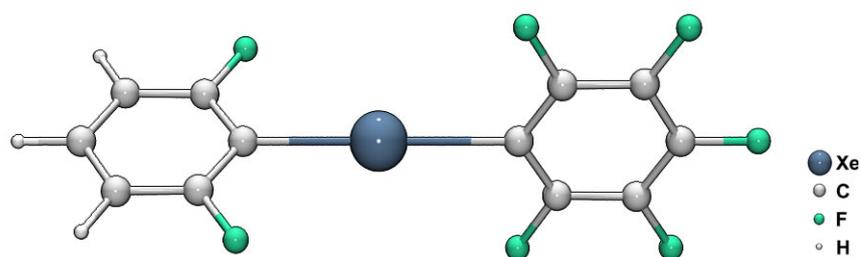
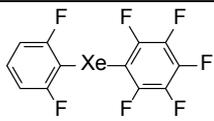


Abbildung 2.26: berechnete Struktur von $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (B3LYP/cc-pVTZ(H,C,F),cc-pVTZ(Xe)): $d_{\text{XeC}}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)=233.3$ pm, $d_{\text{XeC}}(\text{C}_6\text{F}_5)=240.6$ pm

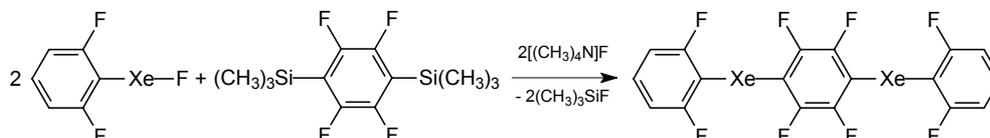
Tabelle 2.16: Ausgewählte *ab-initio*-berechnete Parameter von $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (B3LYP/cc-pVTZ)

	Ar	$d(\text{XeC}_{\text{ipso}})$ [pm]	$d(\text{XeF}_{2\theta})$ [pm]	$\angle(\text{CXeC})$ [°]	\angle Dieder [°]	Punktgruppe	Dipolmoment [Debye]	Energie [Hartree]
	2,6-F ₂ C ₆ H ₃	233.3	333.9	180	89.5	C ₁	4.86	- 1173.71
	C ₆ F ₅	240.6	340.9					

Auch die im Vergleich zu Bis(pentafluorphenyl)xenon^[96] (237.2 pm (exp., gemittelt), 236.5 pm (calc., B3LYP/cc-pVTZ)) um 4 pm aufgeweitete Xe-C-Bindungslänge ist Anzeichen einer Schwächung der Bindung zur Pentafluorphenylgruppe.

2.5.2.10 Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol)

Die Fluorid-katalysierte Reaktion von Xenondifluorid mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) führt zur Bildung von Verbindungen mit $(\text{Xe-C}_6\text{F}_4\text{-Xe})_n$ -Einheiten, die je nach Reaktionsbedingungen als Gemisch unterschiedlicher Zusammensetzung auftreten (siehe Kap. 2.2.6.0). Da sowohl Xenondifluorid als auch 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) über je zwei reaktive Zentren verfügen, ergibt sich aus der daraus resultierenden Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten eine Vielzahl von Xenon-haltigen Verbindungen. Daher wird anstelle von Xenondifluorid, (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit dem Silan zur Reaktion gebracht, das gemäß Schema 2.45 in Fluorid-katalysierter Reaktion unter nucleophiler Substitution des terminalen Fluors mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) zu 1,4-Bis(2,6-Difluorphenyl)xenon(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) reagieren soll.



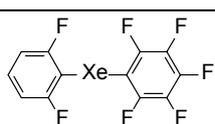
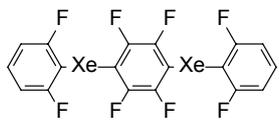
Schema 2.45

Eine Lösung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid, in der $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ suspendiert wird, wird mit einer Lösung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) im Unterschub bei 195 K versetzt. Sofort nach Zugabe des Silans verfärbt sich das anfangs farblose Reaktionsgemisch rot, im Laufe der Reaktion entfärbt sich die Lösung, und eine Feststoffbildung wird beobachtet. Nach zwei Stunden wird die überstehende Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt sich, daß das Silan vollständig abreagiert ist und noch überschüssiges (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid in der Lösung vorliegt. Außerdem treten neben den Signalen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$, $1,3\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4$ und $1,2,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2$ neue Resonanzen bei -105.1 ppm, umgeben von Xenon-Satelliten mit einer Kopplung von 69 Hz, und bei -130.9 ppm mit einem integralen Verhältnis von ca. 1:1 auf, die keiner bisher bekannten Xenon- Verbindung zugeordnet werden können. Das anschließend aufgenommene

^{129}Xe -NMR-Spektrum weist neben einem Dublett von Triplets, das (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid zugeordnet werden kann, ein neues zu einem komplexen Multipllett aufgespaltenes Signal bei -2308 ppm auf. Mit gezielter thermischer Zersetzung der Substanz durch langsame Temperaturerhöhung auf 253 K in Schritten von 10 Kelvin, kann ^{19}F -NMR-spektroskopisch der gleichzeitige Rückgang der beiden neuen Signale beobachtet werden, während gleichzeitig eine Konzentrationserhöhung von 1,3- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$ und 1,2,4,5- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}_2$ eintritt. Daneben werden weitere neue Signale registriert, die im typischen Bereich aromatischer Verbindungen liegen und möglicherweise von Bi- oder Polyphenylen aus einer Zersetzungsreaktion der Xenon-Verbindung stammen.

Ein Vergleich mit den chemischen Verschiebungen von $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (Kap. 2.5.2.9) zeigt eine aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu erwartende Übereinstimmung sowohl der ^{19}F -Resonanzen der *ortho*-Fluor-Atome der beiden unterschiedlichen Phenylgruppen, als auch der ^{129}Xe -Resonanz (Tabelle 2.17). Aufgrund der Abwesenheit von Signalen der *para*- und *meta*-ständigen Fluorsubstituenten läßt sich sicher ausschließen, daß es sich bei der gebildeten Verbindung um $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ handelt.

Tabelle 2.17

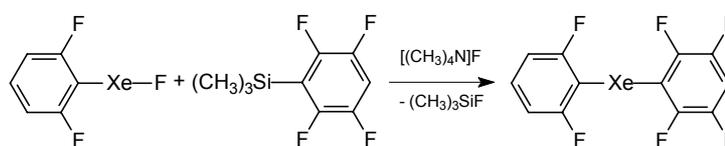
	$\delta(^{19}\text{F}_{ortho})$ Ar	$\delta(^{19}\text{F}_{ortho})$ [ppm]	$\delta(^{19}\text{F}_{para})$ [ppm]	$\delta(^{19}\text{F}_{meta})$ [ppm]	$^3J(^{19}\text{F}^{129}\text{Xe})$ [Hz]	$\delta(^{129}\text{Xe})$ [ppm]
	2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$	-105.3	-154.0	-157.6	74	-2312
	C_6F_5	-129.5			43	
	2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$	-105.1			69	-2308
	C_6F_4	-130.9				

Diese Ergebnisse werden als Hinweise darauf gewertet, daß der hier vorgestellte Reaktionsweg die selektive Synthese einer ersten Xenon-Kohlenstoff-Verbindung mit zwei Xenon-Atomen ermöglicht.

2.5.2.11 Darstellung von (2,3,5,6-Tetrafluorphenyl)(2,6-difluorphenyl)xenon

Bei der Untersuchung der Fluorid-katalysierten Reaktionen von Trimethylfluorarylsilanen mit Xenondifluorid wurde eine Abhängigkeit der Arylierungseigenschaften von dem Fluorierungsgrad der Arylgruppe beobachtet: während eine Reaktion mit penta-, tetra- und trifluorierten Trimethylfluorarylsilanen bereits bei 195 K abläuft, ist Trimethyl(2,6-difluorphenyl)silan so wenig reaktiv, daß nur nach langer Reaktionszeit und einer Reaktionstemperatur, die nahe an der Zersetzungstemperatur von Bis(2,6-Difluorphenyl)xenon liegt, eine Reaktion beobachtet wird.

Nach der erfolgreichen Darstellung von (Pentafluorphenyl)(2,6-Difluorphenyl)xenon (Kapitel 2.5.2.9) soll überprüft werden, ob Trimethyl(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)silan gegenüber (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid ausreichend reaktiv ist, um eine weitere unsymmetrisch substituierte Diarylxenon-Verbindung zu bilden (Schema 2.46):



Schema 2.46

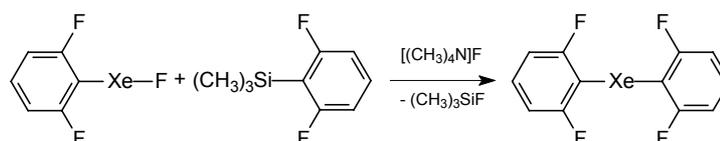
Eine Stunde nach Zugabe von Trimethyl(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)silan zu einer Lösung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in CH_2Cl_2 wird NMR-spektroskopisch das Auftreten neuer Resonanzen im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet. Gleichzeitig tritt die Bildung von Trimethylfluorsilan auf, die Signale von Trimethyl(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)silan werden nicht mehr detektiert. Stattdessen treten drei komplexe Multipletts auf, die aufgrund ihrer Verschiebungen und Charakteristika auf die Bildung von (2,3,5,6-Tetrafluorphenyl)(2,6-difluorphenyl)xenon schließen lassen und folgendermaßen zugeordnet werden: -102.6 ppm *ortho*-Fluor-Atome der (2,6-Difluorphenyl)-Gruppe, -128.1 ppm *ortho*-Fluor- und -137.4 ppm *meta*-Fluor-Atome der Tetrafluorphenylgruppe. Die Resonanzen der *ortho*-Fluor-Atome sind jeweils von Xenon-Satelliten umgeben, die $^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung zu den Fluor-Atomen der (2,6-Difluorphenyl)-Gruppe beträgt 80 Hz, die zu denen der (Tetrafluorphenyl)-Gruppe 41 Hz. Im

^{129}Xe -NMR-Spektrum tritt eine neue, keiner bisher bekannten Xenon-Verbindung zuweisbare Resonanz bei -2404 ppm auf, die (2,3,5,6-Tetrafluorphenyl)(2,6-difluorphenyl)xenon zugeordnet wird. Dies stellt die zu höchstem Feld verschobene Xenon-Resonanz aller bisher bekannten Arylxenon-Verbindungen dar. Damit setzt sich der durch die (2,3,5,6-Tetrafluorphenyl)-Gruppe ausgelöste Trend auffallend niederfrequenter Resonanzverschiebung, wie sie auch an $\text{Xe}(2,3,5,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H})_2$ und $(2,3,5,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H})\text{XeF}$ im Vergleich zu den anderen Vertretern ihrer Verbindungsklasse beobachtet werden, fort.

2.5.2.12 Darstellung von Bis(2,6-Difluorphenyl)xenon

Die bisher gewonnenen Ergebnisse zur Reaktivität von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid gegenüber Trimethylarylsilanen geben Anlaß zur Hoffnung, durch Fluorid-katalysierte Reaktion von Trimethyl(2,6-difluorphenyl)silan mit (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid eine geeignetere Synthese zur Darstellung von Bis(2,6-Difluorphenyl)xenon zu finden, als die Reaktion von XeF_2 mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (siehe Kap. 2.2.3.0).

Daher wird gemäß Schema 2.47 (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid bei 195 K Fluorid-katalysiert mit Trimethyl(2,6-difluorphenyl)silan umgesetzt:



Schema 2.47

Die kontinuierliche ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung über eine Reaktionszeit von 48 Stunden ergibt, daß die Edukte unverändert nebeneinander vorliegen, lediglich 1,3- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$ als Zeichen der Zersetzung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid wird beobachtet; $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ als Indiz einer Reaktion im Sinne von Schema 2.47 tritt jedoch nicht auf.

Daher wird die Reaktion erneut bei einer Temperatur von 243 K geführt. Nach einer Reaktionszeit von zwölf Stunden läßt sich ^{19}F -NMR-spektroskopisch die Bildung von Trimethylfluorsilan als erstes Anzeichen für einen Fluor/Aryl-Austausch beobachten. Außerdem wird bei -102.5 ppm ein schwaches, von Xenon-Satelliten mit einer $^3J_{^{19}\text{F}-^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung von 35 Hz umgebenes Signal beobachtet, wie es auch bei der Umsetzung von XeF_2 mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ auftritt und bereits $\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ zugeordnet werden konnte (siehe Kap. 2.2.3.0). Außerdem werden anhand der ^{19}F -NMR-Resonanzen 1,3-Difluorbenzol und 2,2',6,6'-Tetrafluorbiphenyl nachgewiesen, letzteres deutet auf eine bereits eingetretene Zersetzung der Xenon-Verbindung hin. Im ^{129}Xe -Spektrum tritt bei -2268 ppm die ebenfalls bereits beobachtete Xenon-Resonanz von $\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ auf.

Die Ergebnisse zeigen, daß der hier beschriebene Syntheseweg grundsätzlich zur Darstellung der Diarylxenon-Verbindung geeignet ist. Allerdings wird kein besserer Umsatz im Vergleich zu der Darstellung durch Umsetzung von XeF_2 mit Trimethyl(2,6-difluorphenyl)silan erreicht. Jedoch gelingt es, durch Darstellung von $\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ über einen zweiten Syntheseweg, die bereits gewonnenen NMR-Daten abzusichern.

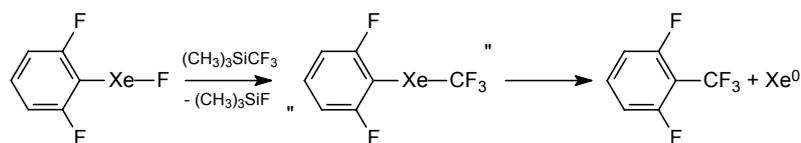
Wie vergleichende Untersuchungen der Reaktivitäten von XeF_2 und $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ gegenüber $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ und $\text{F}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ zeigen (siehe Kap. 2.3.0.0), ist das trifluorierte Silan das geeignetere Phenylierungsreagenz. Möglicherweise kann die Verwendung von $\text{F}_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ die Synthese von $\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ in besseren Ausbeuten ermöglichen.

2.5.2.13 Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Trimethyltrifluormethylsilan

Aufgrund der chemischen und elektronischen Eigenschaften der Trifluormethylgruppe, die sich zwischen denen des Fluorid- und des Chlorid-Ions einordnen lassen, wurde bereits mehrfach versucht, $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ zu synthetisieren. Reaktion von in der Gasphase generierten CF_3 -Radikalen mit Xenon-Gas unter Entladung ergaben einen Feststoff, dessen ^{19}F -NMR- und schwingungsspektroskopische Untersuchung zwar die Bildung von $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ nahelegte,^[47] aber nicht reproduziert werden konnte.^[48] Bei der Untersuchung der Fluorid-katalysierten Reaktion von Trimethyltrifluormethylsilan mit Xenondifluorid konnte C_2F_6 nachgewiesen werden, aufgrund dessen die intermediäre Bildung von $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ postuliert wurde.^[75]

DFT-Berechnungen (B3LYP/cc-pVTZ) zufolge (siehe Kap. 2.6.0.0), weist die Potentialhyperfläche von $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ zwar ein Minimum mit ausschließlich reellen Frequenzen auf, mit 248.3 pm resultiert aber ein Xe-C-Abstand, der deutlich über dem aller bisher bekannten Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen liegt (Abbildung 2.27 a). Im Unterschied dazu ergeben Geometrieoptimierungen von (2,6-Difluorphenyl)trifluormethylxenon eine Xe-C-Bindungslänge zur CF_3 -Gruppe von 244.3 pm, die auf eine stabilere Bindung hindeutet (Abbildung 2.27 b). Zusätzlich ergibt die Analyse der *ELF* von $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ - im Gegensatz zu (2,6-Difluorphenyl)trifluormethylxenon - keine lokalisierte disynaptische Domäne zwischen den beiden Elementen als Zeichen einer Bindung (siehe Kap. 2.7.0.0).

Daher wird versucht, durch Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid und Trimethyltrifluormethylsilan gemäß Schema 2.48, (2,6-Difluorphenyl)trifluormethylxenon zu synthetisieren:



Schema 2.48

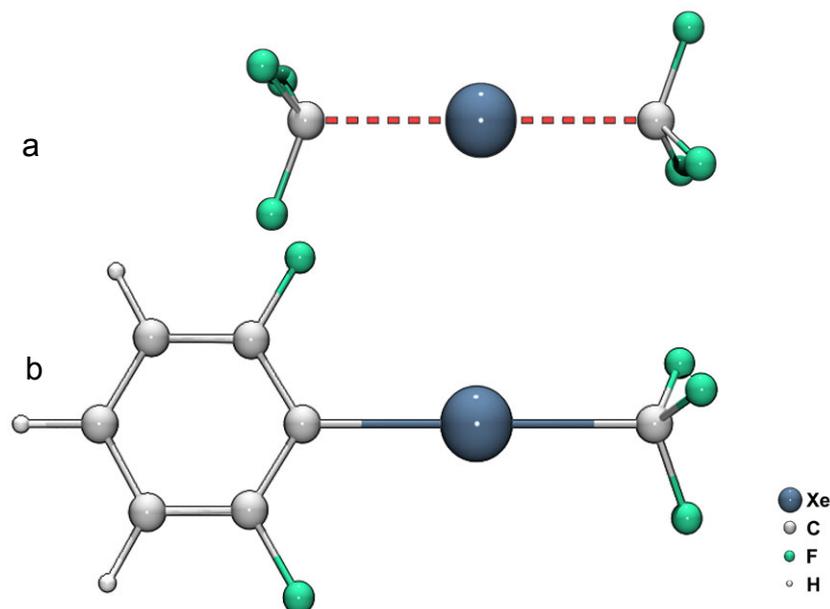
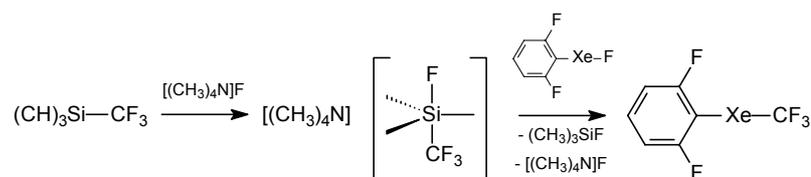


Abbildung 2.27: berechnete Strukturen (B3LYP/cc-pVTZ(H,C,F),cc-pVTZ(Xe)) von a) $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$: $d_{\text{XeC}}=248.3$ pm und b) $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeCF}_3$: $d_{\text{XeC}}(\text{CF}_3)=244.3$ pm, $d_{\text{XeC}}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)=239.4$ pm

In einem ersten Versuch wird $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ bei 203 K umgesetzt. Nach 30minütiger Reaktionszeit wird die Probe ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Beobachtet wird die Abreaktion der Edukte, sowie die Bildung von Trimethylfluorsilan und CF_3H . Das Auftreten von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ ist erstes Indiz eines F/ CF_3 -Austausches. Gleichzeitig treten zwei neue Signale bei -55.1 ppm und -109.2 ppm auf, die ein integrales Verhältnis von 3:2 aufweisen. Ersteres ist zu einem Triplet aufgespalten; bei hohem Feld erfolgt Aufspaltung zu einem Multiplett. Das im Anschluß aufgenommene ^{129}Xe -NMR-Spektrum zeigt nur die Resonanz von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$. Die Aufnahme eines ^{19}F , ^{19}F -COSY-NMR-Spektrums beweist durch Auftreten eines Crosspeaks, daß eine Kopplung zwischen den beiden neuen Signalen besteht. Wird die Probe auf Raumtemperatur erwärmt, zeigt sich, daß die Substanz bei Raumtemperatur stabil ist. Durch Abschätzung der chemischen Verschiebungen läßt sich schließen, daß es sich bei der Verbindung um das bisher nicht in der Literatur beschriebene Toluolderivat 1,3- F_2 -2- $(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{H}_3$ handelt.

Da 1,3-Difluorbenzolderivate als Zerfallsprodukte aller bisher synthetisierten (2,6-Difluorphenyl)xenon-Verbindungen beobachtet werden konnten, kann das Auftreten dieser Substanz als Hinweis auf (2,6-Difluorphenyl)trifluormethylxenon gewertet werden.

Daher wird versucht, die Xenon-Verbindung durch Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\text{CH}_3)_3\text{SiF}(\text{CF}_3)]$ darzustellen (Schema 2.49). Untersuchungen zu Trifluormethylierungs-Reaktionen haben gezeigt, daß das Silicat eines der reaktiven Intermediate bei der Fluorid-katalysierten Trifluormethylierung mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ ist.^[77, 95]



Schema 2.49

Dazu wird zunächst in stöchiometrischer Reaktion von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ das Silicat dargestellt, zu dem bei 195 K in CH_2Cl_2 gelöstes (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid langsam zugetropft wird. In dem nach zehn Minuten aufgenommenen ^{19}F -NMR-Spektrum des klaren Reaktionsgemisches werden die schon beschriebenen Substanzen identifiziert, auch hier sind Hauptprodukte der Umsetzung 1,3-F₂-2-(CF₃)C₆H₃ und CF₃H.

Um dennoch die Bildung einer möglichen Trifluormethyl-Xenon-Verbindung zu beobachten, wird ein weiterer Ansatz direkt im NMR-Rohr durchgeführt. Zu einer bei 75 K eingefrorenen Suspension einer katalytischen Menge $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in einer Lösung von (2,6-F₂C₆H₃)XeF in CH_2Cl_2 wird das Silan im Vakuum aufkondensiert. Die Probe wird schnell in das NMR-Gerät überführt, sofort nach dem Auftauen bei 183 K wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Dabei gelingt es, neben den Signalen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid, CF₃H, $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und 1,3-F₂-2-(CF₃)C₆H₃, zwei weitere neue Signale zu beobachten: bei -26.1 ppm tritt ein Singulett mit einer Linienbreite von 7 Hz auf, bei -101.9 ein Triplett, das von Xenon-Satelliten mit einer $^3J_{^{19}\text{F},^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung von 78 Hz umgeben ist. Die Kopplung ist damit um 8 Hz größer als die $^3J_{^{19}\text{F},^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung von (2,6-F₂C₆H₃)XeF und gleicht der des (2,6-F₂C₆H₃)XeCl, dessen *ortho*-Fluor-Resonanz jedoch bei -103.6 ppm liegt. Diese Tendenzen korrelieren mit der Gruppenelektro negativität der CF₃-Gruppe, die zwischen Fluorid und Chlorid einzuordnen ist. Das Verhältnis der integralen Intensitäten der beiden Signale beträgt

3:2. Da das Signal bei -26.1 ppm keine Xenon-Satelliten aufweist, die mit einer ${}^2J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung in einer geschätzten Größenordnung von 100 bis 200 Hz auftreten müssen, ist es allerdings nicht zweifelsfrei möglich, die Signale dem $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeCF}_3$ zuzuordnen. In einem weiteren, nach zehn Minuten aufgenommenen ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum, treten die beiden Signale nicht mehr auf, die Signalintensitäten von $1,3\text{-F}_2\text{-2-(CF}_3\text{)C}_6\text{H}_3$ sind relativ zum internen Standard erhöht.

Die Ergebnisse der Untersuchung lassen den Schluß zu, daß $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ gegenüber $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ wahrscheinlich unter Trifluormethylierung reagiert. Ein dabei gebildetes $(2,6\text{-Difluorphenyl})\text{trifluormethylxenon}$ ist unter den Versuchsbedingungen jedoch nicht stabil und reagiert unter Xenon-Eliminierung, gefolgt von Kombination der dabei entstehenden Fragmente, zu $1,3\text{-F}_2\text{-2-(CF}_3\text{)C}_6\text{H}_3$.

2.5.3.0 Versuche zur Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)phenylxenon

Die Ergebnisse der Umsetzung von XeF_2 mit Trifluorphenylsilan deuten bereits auf die Bildung einer Phenylxenon-Verbindung hin (Kap. 2.3.0.0). Daher liegt es nahe, den stabilisierenden Einfluß der 2,6-Difluorphenyl-Gruppe und die leichte Substituierbarkeit des terminalen Fluor-Atoms zu nutzen, um ausgehend von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid zu untersuchen, ob die Möglichkeit der Synthese von (2,6-Difluorphenyl)phenylxenon besteht.

DFT-Berechnungen geben Hinweise auf die mögliche Existenz dieser Phenyl-Xenon-Verbindung: die Geometrieoptimierung mit anschließender Frequenzanalyse ergibt für (2,6-Difluorphenyl)phenylxenon ein Minimum mit ausschließlich reellen Frequenzen (siehe Kap. 2.6.0.0). Mit 233.1 pm resultiert ein Xe-C-Abstand zur Phenyl-Gruppe, der deutlich geringer als die Summe der Xenon- und Kohlenstoff-Van-der-Waals-Radien von 401 pm^[98] ist und im typischen Bereich aller bisher experimentell ermittelten liegt. Jedoch weist die berechnete Struktur den im Vergleich zu allen berechneten Verbindungen längsten Xe-C-Abstand zur (2,6-F₂C₆H₃)-Gruppe auf.

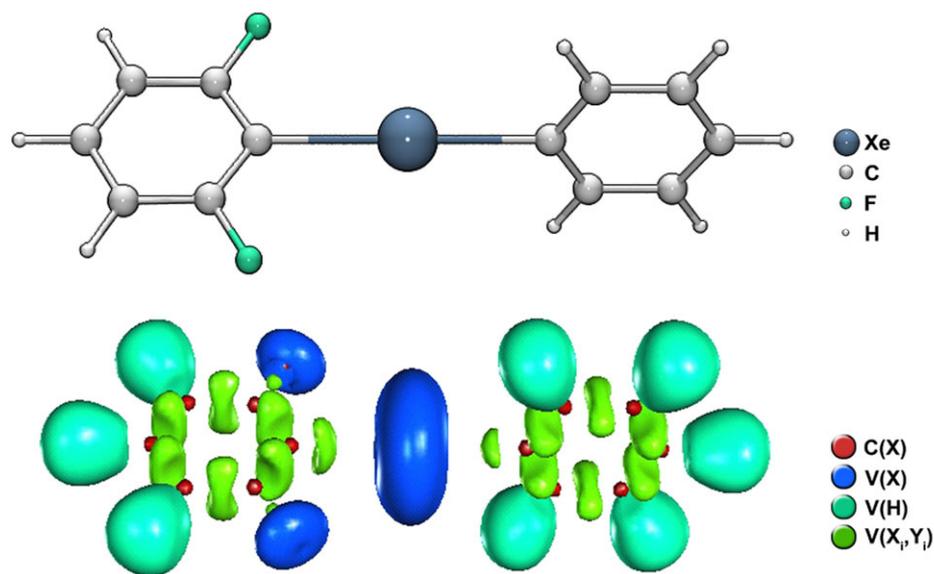


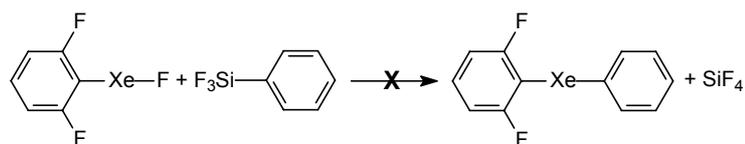
Abbildung 2.28: $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}(\text{C}_6\text{H}_5)$: *oben*: berechnete Struktur (B3LYP/cc-pVTZ(H,C,F),cc-pVTZ(Xe)) ($d_{\text{XeC}}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)=246.0$ pm, $d_{\text{XeC}}(\text{C}_6\text{H}_5)=233.1$ pm); *unten*: Elektronenlokalisationsfunktion (Isowert $\eta=0.8$); zwischen den Xenon- und *ipso*-Kohlenstoffatomen der beiden Phenyl-Gruppen treten lokalisierte, disynaptische Domänen ($V(\text{Xe},\text{C})$) auf.

Die zusätzlich auf gleichem Level durchgeführte Analyse der Elektronenlokalisationsfunktion ergibt lokalisierte, disynaptische Domänen zwischen Xenon und den jeweiligen *ipso*-Kohlenstoffen als Zeichen von Bindungen mit kovalentem Charakter (siehe Kap. 2.7.0.0).

In einem ersten Ansatz wird (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid Fluorid-katalysiert mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ bei 195 K in Dichlormethan umgesetzt. Da die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß bei dieser Temperatur nach einem Zeitraum von 30 Minuten keine Reaktion eingetreten ist, wird die Temperatur in Schritten von jeweils 10 Kelvin bis auf 253 K erhöht, ohne das Hinweise auf die Bildung einer Xenon-Verbindung gefunden werden. Während der Reaktionszeit von zwölf Stunden wird lediglich die allmähliche Zersetzung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid beobachtet. Eine weitere Erhöhung der Temperatur erscheint in Anbetracht der zu erwartenden geringen thermischen Stabilität der Zielverbindung nicht sinnvoll.

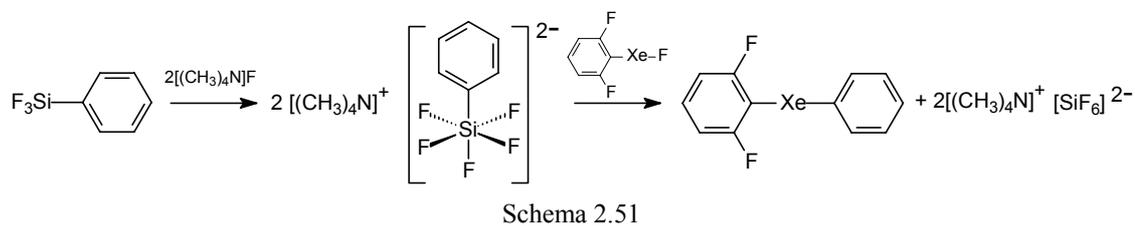
Daher wird untersucht, ob die Synthese von (2,6-Difluorphenyl)phenylxenon auf einem anderen Weg möglich ist. Da die Untersuchungen der Reaktionen verschiedener Phenylderivate mit XeF_2 gezeigt haben, daß Trifluorphenylsilan die besten Phenylierungseigenschaften aufweist (siehe Kap. 2.3.0.0), soll untersucht werden, ob mit dieser Verbindung die Übertragung der C_6H_5 -Gruppe auf (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid gelingt.

Bei der Syntheseplanung der Reaktion werden die Ergebnisse der Berechnungen zur Thermodynamik der Reaktion von XeF_2 mit $\text{F}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ berücksichtigt (siehe Kap. 2.3.4.0): demnach sollte die Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit $\text{F}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ gemäß Schema 2.50 aufgrund der thermodynamisch ungünstigen Bildung von SiF_4 nicht möglich sein:



Schema 2.50

Den theoretischen Ergebnissen nach sollte jedoch ein Verlauf der Reaktion über $[\text{F}_5\text{SiC}_6\text{H}_5]^{2-}$ die Übertragung der Phenyl-Gruppe ermöglichen (Schema 2.51):



Daher wird zunächst Trifluorphenylsilan mit Tetramethylammoniumfluorid in Dichlormethan bei 195 K umgesetzt. Nachdem ^{19}F -NMR-spektroskopisch die Bildung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{F}_5\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)]$ nachgewiesen wurde, wird zu dem Reaktionsgemisch in Dichlormethan gelöstes (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid zugegeben. Innerhalb von 20 Minuten kommt es zur Bildung eines weißen Niederschlags, von dem die überstehende Lösung abgetrennt wird. Der Feststoff erweist sich bei Raumtemperatur als stabil und löslich in Methanol. Aufnahme eines ^{19}F -NMR-Spektrums ergibt die Signale von $[\text{F}_5\text{SiC}_6\text{H}_5]^{2-}$, was die Vermutung nahelegt, daß es sich um $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{F}_5\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)]$ handeln kann.

Die ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung ergibt, daß das (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid vollständig abreagiert ist. Außerdem werden zwei neue Signale in Form von Multipletts bei -102.6 ppm und -140.6 ppm beobachtet, letzteres mit einer Halbwertsbreite von 144 Hz. Im anschließend aufgenommenen ^{129}Xe -NMR-Spektrum beweist das Auftreten eines komplexen Multipletts bei -2234 ppm, das keiner bisher bekannten Verbindung zugeordnet werden kann, die Bildung einer neuen Xenon-Verbindung. Das Signal kann über einen Zeitraum von zwei Stunden bei 195 K ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, allerdings zersetzt sich innerhalb dieses Zeitraums die Substanz fast vollständig.

Die beobachtete Resonanz liegt im Bereich der Xenon-Verbindungen mit zwei kovalenten Xenon-Kohlenstoff-Bindungen, ist aber im Vergleich zu den bisher untersuchten Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen zu tiefstem Feld verschoben. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen: durch die Bindung zu einer Phenyl-Gruppe tritt am Xenonatom, verglichen mit Bis(2,6-Difluorphenyl)xenon, eine geringere positive Ladung auf, was eine

Tiefeldverschiebung auslöst. Für die Bildung von (2,6-Difluorphenyl)phenylxenon spricht auch die Verschiebung der ^{19}F -Resonanz der 2,6-Difluorphenyl-Gruppe zu einem Wert, wie er bei Bis(2,6-Difluorphenyl)xenon beobachtet wird.

Da es nicht gelingt, durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei 195 K die Konzentration der Xenon-Verbindung in Lösung zu erhöhen, muß der Nachweis eines Xe- C_6H_5 -Strukturelements, etwa durch Aufnahme von über die $^3\text{J}_{^{129}\text{Xe}^1\text{H}}$ -Kopplung korrelierten ^{129}Xe - ^1H -COSY-Spektren, Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

2.6.0.0 Quantenmechanische Rechnungen zu Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen

2.6.1.0 Einleitung

Bereits 1971 führte B. LUI et al. *ab-initio*-Rechnungen, basierend auf der *Hartree-Fock* Näherung unter Verwendung von nichtrelativistischen *Slater*-Basissätzen, mit dem Ziel der Vorhersage von Existenz und elektronischen Eigenschaften von Krypton-^[150, 151] und Xenonfluoriden^[152] durch. Während die Ergebnisse früherer theoretischer Arbeiten zu Edelgas-Verbindungen grobe Näherungen darstellen, ist aufgrund der großen theoretischen Fortschritte durch Entwicklung der *post-HF*-Methoden und der Zunahme der Rechenleistung eine große Steigerung der Leistungsfähigkeit von *ab-initio*-Rechnungen erzielt worden.^[153] Auch wenn die Durchführung quantenmechanischer Berechnungen für sich alleine noch keine analytische Methode darstellt, hat sie sich zu einer hilfreichen Methode zur Aufklärung der Eigenschaften von Molekülen entwickelt. Beispielsweise gelang mit Hilfe quantenmechanischer Berechnungen auf Level von *Møller-Plesset*- und *coupled-cluster*-Theorie die Aufklärung der Schwingungsspektren von XeF_2 ,^[154] XeF_4 ,^[155] XeF_6 ,^[156] sowie von $[\text{XeF}_5]^-$ ^[125] und $[\text{XeF}_7]^+$ ^[157]. Diese Untersuchungen zeigen, daß zur möglichst exakten theoretischen Erfassung von Schweratom-Molekülen sowohl die Elektronenkorrelation durch die Rechenmethode, als auch relativistische Effekte durch die Basissätze berücksichtigt werden müssen. Zur Stoffklasse der Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen sind bisher nur semiempirische^[89] und *Hartree-Fock*-Rechnungen^[76, 99] durchgeführt worden, deren Ergebnisse aufgrund unzulänglicher Methodik unzuverlässig und z.T. widersprüchlich sind.

2.6.2.0 Wahl der Methodik

Zur Evaluierung einer zur Berechnung von großen Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen geeigneten Methodik werden zunächst systematisch Berechnungen an Xenon-Verbindungen mit dem Programmpaket *Gaussian 98*^[158] durchgeführt.

Untersucht wird dabei die Performance verschiedener Kombinationen von Rechenmethoden und Basissätzen an Verbindungen, deren Strukturparameter aus röntgenkristallographischen Untersuchungen bekannt sind. Hierzu werden [(2,6-F₂C₆H₃)Xe][BF₄]^[60], [(2,6-F₂C₆H₃)Xe][OSO₂CF₃]^[81] und [(C₆F₅)Xe][AsF₆]^[99] ausgewählt, da diese die charakteristischen Strukturelemente der in dieser Arbeit vornehmlich behandelten Verbindungen aufweisen.

2.6.2.1 Rechenmethode

Berücksichtigt werden bei den Untersuchungen zur Wahl der geeigneten Rechenmethode sowohl die „klassischen“ *ab-initio*-Methoden (Hartree-Fock, Møller-Plesset (MP2, MP4)), als auch Rechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie (B3LYP, B3PW91).

Dabei erweist sich die Dichtefunktional-Methodik als geeigneter Kompromiß zwischen Exaktheit und Rechenzeitaufwand, da bei denen in dieser Arbeit untersuchten Molekülen oftmals mehr als 600 Basisfunktionen zu berücksichtigen sind. Die Leistungsfähigkeit der DFT-Methode wurde bereits ausführlich beschrieben^[159] und hat erst kürzlich auch bei Edelgasverbindungen in Form der B3LYP-Methode ihre Eignung bewiesen.^[160-162] Diese auch in der vorliegenden Arbeit ausschließlich genutzte Methode ist ein Hybrid-DFT Ansatz, da die HF-Austauschenergie im Funktional der Austausch-Korrelationsenergie berücksichtigt wird.^[163] Sie vereinigt die Gradienten-korrigierten Austauschfunktionale nach BECKE^[164, 165] und die zum Teil empirischen Funktionale nach C. LEE, W. YANG und R. G. PARR^[166]. Da die Gleichung drei unabhängig voneinander skalierbare Parameter enthält, die an *ab-initio*-Ergebnissen gefittet werden, handelt es sich

hier um eine quasi-*ab-initio*-Methode.

Die berechneten Moleküle weisen keine ungepaarten Elektronen auf, daher wurde der spingekoppelte (*restricted*) Formalismus der Methode genutzt.

2.6.2.2 Basissatz

Zur Reduktion des Rechenaufwands werden bei den Untersuchungen *core potential* Basissätze für Xenon, Iod und Brom verwendet, die die chemisch relativ inerten kernnahen Elektronen in einem effektiven Potentialterm vereinen. Im effektiven Kernpotential (ECP) werden alle Orbitale bis zur Hauptquantenzahl (n-1) zusammengefaßt. Das senkt die Zahl der explizit in der Rechnung zu berücksichtigenden Elektronen und ermöglicht so erst die rechnerische Behandlung größerer Xenon-Verbindungen. Da relativistische Effekte maßgeblich an den chemischen Eigenschaften von Schweratomen beteiligt sind, müssen diese durch die Basissätze berücksichtigt werden.^[167] Besonders deutlich wird dies an den vor kurzem synthetisierten Xenon-Gold-Verbindungen, $[\text{AuXe}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ ^[168], $[\text{AuXe}_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ und $[\text{Au}_2\text{Xe}_2\text{F}][\text{SbF}_6]_3$ ^[128], bei denen beinahe die Hälfte der Bindungsenergie durch relativistische Effekte verursacht wird.^[169] Relativistische Effekte in der Elektronenstruktur der Schweratome können im ECP berücksichtigt werden, obwohl die Rechnungen selbst in nichtrelativistischer Näherung durchgeführt werden.

Aus dem Vergleich der experimentellen mit den Strukturparametern aus B3LYP-Rechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen (LanL2DZ, SDD, CEP-121G, CEP-121G(3df), SDB-cc-pVTZ) resultiert, daß die Größe des Basissatzes stark die Qualität der Ergebnisse verbessert. Daher wird den Berechnungen für Xenon sowie den übrigen Schweratomen, der erst kürzlich veröffentlichte korrelations-konsistente *triple- ζ* Basissatz SDB-cc-pVTZ zugrundegelegt, der für die relativistischen *large-core* Stuttgart-Dresden-Bonn-Pseudopotentiale (SDB) optimiert ist (Anhang D).^[170] Zur Vermeidung von Superpositionsfehlern wird, wie von den Autoren empfohlen, für die übrigen Elemente der Xenon-Verbindungen ebenfalls der cc-pVTZ-Basissatz, wie in *Gaussian 98* implementiert, gewählt.^[171] Vereinfachend wird diese Methode

in der vorliegenden Arbeit als B3LYP/cc-pVTZ referenziert.

Berechnungen an Verbindungen ohne Schweratome, wie Silane und Fluorkohlenwasserstoff, werden mit dem Basissatz 6-311G, wie in *Gaussian 98* implementiert, durchgeführt.

2.6.2.3 Zielsetzung

Die theoretischen Untersuchungen werden durchgeführt, um Vorhersagen von strukturellen, thermodynamischen und elektronischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen zu ermöglichen. Insbesondere werden die Resultate der Berechnungen zu $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ herangezogen, um die Ergebnisse der kristallographischen Untersuchungen abzusichern. Aus der Vielzahl der aus den Berechnungen erhaltenen Parametern werden bei den vergleichenden Betrachtungen die Xenon-Kohlenstoff- sowie die Xenon-Element-Bindungen als das für die hier interessierenden Verbindungen wesentliche Strukturmerkmal ausgewählt.

Zusätzlich werden theoretische Untersuchungen an Xenon-Verbindungen durchgeführt, die bisher präparativ nicht dargestellt werden konnten oder deren Existenz fraglich ist, um einen Hinweis auf deren theoretische Existenz zu gewinnen. Insbesondere werden hierbei Phenyl-Xenon-Verbindungen berücksichtigt, deren Synthese eine der präparativen Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit ist. Hierzu wird zunächst untersucht, ob generell für die Verbindungen eine konvergierende Minimalstruktur gefunden werden kann, die gegebenenfalls auf Anomalien im Vergleich zu bekannten, stabilen Verbindungen untersucht wird. Dabei gilt es allerdings zu berücksichtigen, daß sich die Berechnungen auf das isolierte Molekül in der Gasphase beziehen und somit nicht generell auf die Synthetisierbarkeit einer Verbindung geschlossen werden kann, wenn ein absolutes Minimum der Energie-Hyperfläche gefunden wird.

Einen weiteren Schwerpunkt bilden die Untersuchungen auf Basis quantenmechanischer Berechnungen mit dem Ziel, Aufschluß über den Charakter und die elektronischen Eigenschaften der Xenon-Element-Bindung zu gewinnen. Hierzu soll mit Hilfe der Elektronenlokalisationsfunktion die Topologie der *ELF* analysiert werden. Auch hierbei liegt der Schwerpunkt der theoretischen Untersuchungen auf den im Rahmen dieser Arbeit experimentell untersuchten Xenon-Derivaten.

Allen in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen von quantenmechanischen Rechnungen liegen vollständige Geometrieoptimierungen der Moleküle zugrunde, in deren Anschluß jeweils zusätzlich eine Frequenzanalyse durchgeführt wurde. Wenn nicht explizit angegeben, repräsentieren die beschriebenen Strukturen daher absolute Minima der Energie-Hyperfläche.

2.6.3.0 Diskussion der theoretischen Ergebnisse

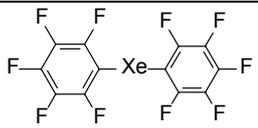
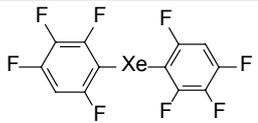
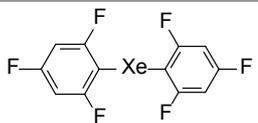
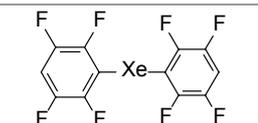
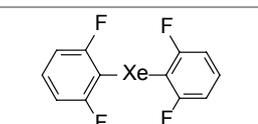
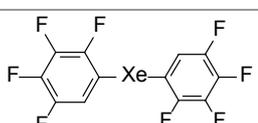
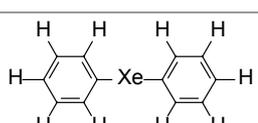
2.6.3.1 Quantenmechanische Berechnungen zu Xenon-Verbindungen des Typs $\text{Xe}(\text{Ar})_2$

Die Resultate der elektronenkorrelierten *ab-initio*- (MP2) und Dichtefunktionalrechnungen (B3LYP) und deren Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen der kristallographischen Untersuchung von $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, die mit quasirelativistischen Pseudopotential-Basissätzen (LanL2DZ, CEP-121G, SDD), sowie mit dem korrelations-konsistenten cc-pVTZ-Basissatz für Fluor und Kohlenstoff und dem für das Stuttgart-Dresden-Bonn optimierte relativistische *effective core potential* (ECP46MWB) für Xenon durchgeführt wurden, wurden bereits ausführlich dargestellt.^[96] Daher wird in diesem Kapitel lediglich die aus den B3LYP/cc-pVTZ-Rechnungen hervorgegangene Struktur aufgeführt.

Tabelle 2.18 zeigt die aus Dichtefunktionalberechnungen (B3LYP/cc-pVTZ) erhaltenen, ausgewählten Strukturparameter weiterer homoleptischer Xenon(II)-Kohlenstoff-Verbindungen. Ein Vergleich der tetra- und trifluorierten Aryl-Xenon-Verbindungen zu $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ zeigt, daß die Auswirkung auf die strukturellen Eigenschaften nur in geringem Maße von der Anzahl der Fluorsubstituenten abhängt: die Xenon-Kohlenstoff-Bindungslängen unterscheiden sich nur geringfügig von denen des $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Dies steht in Einklang mit der experimentell beobachteten Übereinstimmung der Eigenschaften dieser Verbindungsklasse.

Die bei der Synthese von $\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ auftretende Schwierigkeit, die Verbindung nur in geringer Konzentration darstellen zu können (siehe Kap. 2.2.3.0), wurde bereits aufgrund der experimentellen Beobachtungen mit der Inreaktivität der als Edukte eingesetzten Silane und nicht mit einer von den anderen Aryl-Xenon-Verbindungen abweichend großen Instabilität erklärt. Dieses bestätigen die Ergebnisse der Berechnungen zu $\text{Xe}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$, die im Vergleich zu den übrigen Verbindungen keine Anomalien aufweisen.

Tabelle 2.18: Berechnete Strukturparameter sowie absolute Energien der Minima auf der Potentialhyperfläche (B3LYP/cc-pVTZ) von Xenon-Verbindungen des Typs XeAr₂ und XeR₂ (ZPE: unskalierte Nullpunktenergien, 1 Hartree = 2625.5 KJ mol⁻¹).

	d(XeC _{ipso})	d(XeF _o)	d(XeH _o)	∠(CXeC)	∠(Dieder) (C ₂ C ₁ C ₁ C ₂)	Energie	ZPE
	[pm]	[pm]	[pm]	[°]	[°]	[Hartree]	[KJ mol ⁻¹]
	236.5	337.4		180	90	- 1471.5	255.1
	236.5	337.7(F ₂) 337.6(F ₆)		180	90	- 1273.0	297.0
	236.6	337.4		180	90	- 1074.5	339.5
	236.7	337.5		180	90	- 1273.0	297.3
	237.1	337.3		180	90	- 875.9	382.7
	237.7	335.6	337.4	180	90	- 1273.0	297.2
 [a]	240.7	-	334.7	180	90	- 478.8	467.0
Xe(CF ₃) ₂ [b]	248.3	321.1		180		- 690.9	673.6

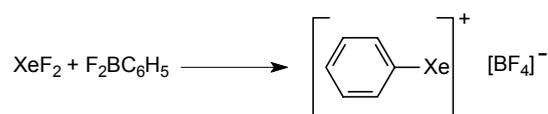
2.6.3.2 Quantenmechanische Berechnungen Berechnungen zu Phenyl-Xenon-Verbindungen

Die erwartungsgemäß größte Abweichung der Strukturparameter im Vergleich der fluorierten homoleptischen Phenyl-Xenon-Verbindungen ist an $\text{Xe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (Tabelle 2.18) zu beobachten. Zwar repräsentiert die errechnete Struktur ein Minimum der Potentialhyperfläche mit ausschließlich reellen Frequenzen, jedoch ist die Xe-C-Bindungslänge gegenüber $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ - der Verbindung mit dem bisher längsten experimentell nachgewiesenen Xenon-Kohlenstoff-Bindungslänge - deutlich aufgeweitet. Somit erscheint die Existenz der Verbindung zwar prinzipiell möglich, allerdings ist vor dem Hintergrund der sich abzeichnenden Instabilität fraglich, ob der experimentelle Nachweis der Verbindung gelingen kann.

Im Gegensatz dazu weist das bei den Umsetzungen von XeF_2 mit $\text{F}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ postulierte $[\text{Xe}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$ in der berechneten Struktur eine Xe-C-Bindungslänge auf (Tabelle 2.19), der dem anderer stabiler Xenon-Verbindungen ähnlich ist. In der gleichen Größenordnung liegt auch die errechnete Bindungslänge von Xenon zur Phenyl-Gruppe in $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (Tabelle 2.22), dessen Bildung bei der Reaktion von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ mit $\text{F}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ postuliert wird (Kap. 2.5.3.0). Ebenso wie bei dem ebenfalls berechneten $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (Tabelle 2.22) treten jedoch stark aufgeweitete Bindungen zu den fluorierten Aryl-Gruppen auf, die auf eine starke Destabilisierung dieser Verbindungen hinweisen. Eine solche ist auch bei $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{XeF}$ (Tabelle 2.20) zu beobachten: zwar liegt der Xe-C-Bindungslänge genau in dem Bereich aller übrigen Xenon-Verbindungen, für die Länge der Xe-F-Bindung ergibt sich jedoch der größte Wert.

Aufgrund der strukturellen Eigenschaften der hier verglichenen Verbindungen sollte die Synthese des $[\text{Xe}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$ -Kations der erfolgversprechendste Ansatz zur präparativen Darstellung einer Phenyl-Xenon-Verbindung sein. Hierbei besteht außerdem die Möglichkeit, den von dem Anion auf die Xenon-Verbindung ausgeübten stabilisierenden Einfluß, so wie er bereits an fluorierten Aryl-Xenon-Kationen beobachtet wurde, auszunutzen.

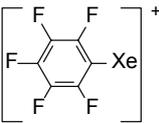
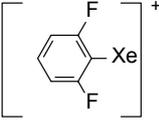
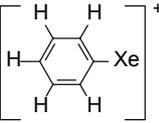
Eine mögliche Syntheseroute zur Darstellung einer Phenyl-Xenon-Verbindung kann daher die Reaktion von $\text{F}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)$ mit XeF_2 gemäß Schema 2.52 sein:



Schema 2.52

Einerseits verfügt $\text{F}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)$ über gute Phenylierungseigenschaften, andererseits kann bei der Reaktion direkt das schwach koordinierende Tetrafluorborat-Anion entstehen.

Tabelle 2.19: Berechnete Strukturparameter sowie absolute Energien der Minima auf der Potentialhyperfläche (B3LYP/cc-pVTZ) von kationischen Xenon-Verbindungen (ZPE: unskalierte Nullpunktenergien, 1 Hartree = 2625.5 KJ mol⁻¹).

	$d(\text{XeC}_{\text{ipso}})$	$d(\text{XeF}_o)$	$d(\text{XeH}_o)$	Dipolmoment	Energie	ZPE
	[pm]	[pm]	[pm]	[D]	[Hartree]	[KJ mol ⁻¹]
	213.6	316.6		4.73	- 743.2	128.7
	215.9	315.8		1.31	- 445.4	192.3
	231.3		318.5	2.08	- 246.9	232.8

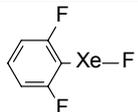
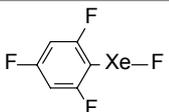
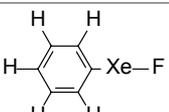
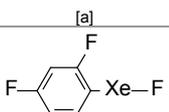
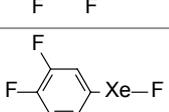
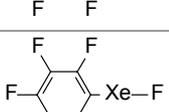
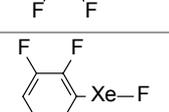
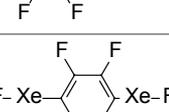
2.6.3.3 Quantenmechanische Berechnungen zu Xenon-Verbindungen des Typs $(Ar_F)XeF$

Die in Tabelle 2.20 dargestellten Strukturparameter der Arylxenonfluoride zeigen wie bei den Diarylxenon-Verbindungen, daß die Anzahl der Fluorsubstituenten nur einen geringen Einfluß auf die Xenon-Kohlenstoff-Bindungslänge hat.

Ein Vergleich der Xenon-Kohlenstoff-Bindungslängen zeigt jedoch, obwohl die Unterschiede nur sehr klein sind, daß diese bei $(2,6-F_2C_6H_3)XeF$, der stabilsten dieser Verbindungen, den niedrigsten, bei $(C_6F_5)XeF$, der thermisch instabilsten Verbindung, den höchsten Wert annimmt. Umgekehrt verhalten sich die Werte der Xenon-Fluor-Bindungslängen, die bei $(2,6-F_2C_6H_3)XeF$ den höchsten, bei $(C_6F_5)XeF$ den niedrigsten Wert annehmen. Dieses spiegelt die experimentell beobachteten thermischen Stabilitäten der beiden Xenon-Verbindungen wider und kann als Anzeichen für die leichte Substituierbarkeit des terminalen Fluoratoms des $(2,6-F_2C_6H_3)XeF$ gewertet werden.

Übertragen auf das bei den Umsetzungen von XeF_2 mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) möglicherweise gebildete $FXe(C_6F_4)XeF$ (siehe Kap. 2.2.5.0), läßt sich eine dem $(C_6F_5)XeF$ ähnliche thermische Stabilität erwarten.

Tabelle 2.20: Berechnete Strukturparameter sowie absolute Energien der Minima auf der Potentialhyperfläche (B3LYP/cc-pVTZ) von Xenon-Verbindungen des Typs FXeAr_F und FXeAr_FXeF (ZPE: unskalierte Nullpunktenergien, 1 Hartree = 2625.5 kJ mol^{-1}).

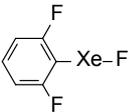
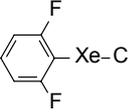
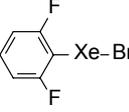
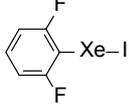
	$d(\text{XeC}_{\text{ipso}})$	$d(\text{XeF}_{\text{term}})$	$d(\text{XeF}_o)$	$d(\text{XeH}_o)$	$\angle(\text{CXeF})$	Energie	ZPE
	[pm]	[pm]	[pm]	[pm]	[°]	[Hartree]	[kJ mol^{-1}]
	221.3	211.4	325.5		180	- 545.6	197.0
	221.3	210.9	326.1		180	- 644.8	175.3
	221.6	214.6		318.5	180	- 347.0	239.8
	221.7	210.4	328.0(F_2) 325.9(F_6)		180	- 744.1	154.1
	221.8	211.1	325.3	323.7	178	- 744.1	154.2
	222.1	209.7	327.4		180	- 843.3	133.0
	222.1	210.1	327.0		180	- 744.1	154.1
	222.4	209.4	327.5		180	- 858.8	129.8

[a] experimentell nicht beobachtet; [b] experimentell nicht gesichert

2.6.3.4 Quantenmechanische Berechnungen zu Xenon-Verbindungen des Typs (2,6-F₂C₆H₃)XeR

Ein Vergleich der berechneten Parameter der (2,6-Difluorphenyl)xenonhalogenide (Tabelle 2.21) ergibt einen eindeutigen Trend, der mit den experimentell beobachteten thermischen Eigenschaften der Verbindungen in Einklang steht: mit zunehmender Instabilität der Verbindung nimmt die Xenon-Kohlenstoff-Bindungslänge zu. Die vollständige Geometrieoptimierung des experimentell nicht direkt beobachteten Xenon-Iodids, dessen Bildung bei der Reaktion von (2,6-F₂C₆H₃)XeF mit (CH₃)₃SiI aufgrund von Zersetzungsprodukten postuliert wird, ergibt als Zeichen der theoretischen Existenz der Verbindung, ein absolutes Minimum. Die hierbei auftretenden Strukturparameter setzen den Trend der übrigen Halogenide fort. Die Instabilität der Verbindung, aufgrund derer die direkte Beobachtung der Verbindung nicht möglich zu sein scheint, ist in Anbetracht der Strukturparameter nicht auf eine besondere Schwächung der Xenon-Kohlenstoff-Bindung, die noch im dem Bereich stabiler Xenon-Verbindungen liegt, sondern auf die Xenon-Iod-Bindung zurückzuführen.

Tabelle 2.21: Berechnete Strukturparameter sowie absolute Energien der Minima auf der Potentialhyperfläche (B3LYP/cc-pVTZ) von Xenon-Verbindungen des Typs (2,6-F₂C₆H₃)XeX (siehe Anhang E) (ZPE: unskalierte Nullpunktenergien, 1 Hartree = 2625.5 KJ mol⁻¹).

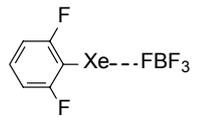
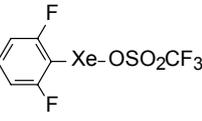
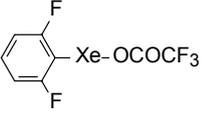
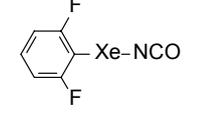
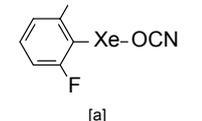
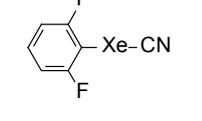
	d(XeC _{ipso}) [pm]	d(XeX) [pm]	d(XeF _o) [pm]	∠(CXeX) [°]	Energie [Hartree]	ZPE [KJ mol ⁻¹]
	221.3	211.4	325.5	180	- 545.6	197.0
	225.2	263.9	327.4	180	- 905.9	194.6
	228.5	279.0	329.6	180	- 459.1	193.6
	232.2	302.3	332.0	180	- 457.1	192.8

Die in Tabelle 2.22 wiedergegebenen Parameter der Xenon-Verbindungen des Typs (2,6-F₂C₆H₃)XeR (R=NCO, CNO, N₃, C₆H₅, C₆F₅, CF₃ im Vergleich zu Xe(CF₃)₂ (Tabelle 2.18)) sowie 1,4-Bis(2,6-Difluorphenyl)xenon(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) werden bereits in den entsprechenden Abschnitten von Kap. 2.5.2.0 besprochen.

Wie aus der kristallographischen Untersuchung des (2,6-Difluorphenyl)xenontetrafluorborats hervorgeht^[60], kann die Verbindung aufgebaut aus [Xe(2,6-F₂C₆H₃)]⁺-Kationen und [BF₄]⁻-Anionen beschrieben werden. Auch dieses geben die Berechnungen tendenziell richtig wieder, wenngleich die errechnete Xenon-Fluor-Bindungslänge sich um mehr als 30 pm von der experimentell ermittelten unterscheidet. Grund hierfür können die im Festkörper auftretenden Packungseffekte sein, die in den hier durchgeführten Berechnungen nicht berücksichtigt werden können. Gleiches gilt auch für den Vergleich der errechneten Xenon-Sauerstoff-Bindungslänge zu der aus der Kristallstruktur^[81] von (2,6-F₂C₆H₃)XeOSO₂CF₃ ermittelten. Die berechnete Struktur des im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten (2,6-F₂C₆H₃)XeOCOCF₃ erweist sich erwartungsgemäß der des Trifluormethansulfonates ähnlich.

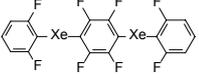
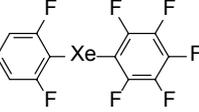
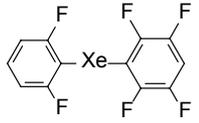
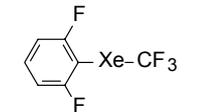
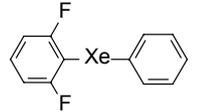
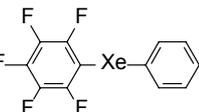
Die bei der Strukturberechnung von (2,6-F₂C₆H₃)XeCN resultierende Xenon-Kohlenstoff-Bindung zur Phenyl-Gruppe stellt unter den hier untersuchten Verbindungen das Maximum der für diesen Bindungstyp errechneten Bindungslängen dar.

Tabelle 2.22: Berechnete Strukturparameter sowie absolute Energien der Minima auf der Potentialhyperfläche (B3LYP/cc-pVTZ) von (2,6-F₂C₆H₃)-Xenon-Verbindungen (siehe Anhang E) (ZPE: unskalierte Nullpunktenergien, 1 Hartree = 2625.5 KJ mol⁻¹).

	d(XeC _(psp))	d(XeX)	d(XeF _o)	∠(CXeX)	∠(XeXY)	∠(C ₁ C ₂ XY)	Energie	ZPE
	[pm]	[pm]	[pm]	[°]	[°]	[°]	[Hartree]	[KJ mol ⁻¹]
	213.3	242.4	317.9	177.4	105.6	82.9	- 870.3	233.0
	216.4	242.2	320.1	177.3 (CXeO)	116.0 (XeOS)	84.9	- 1407.4	267.0
	219.8	237.3	323.2	175.2 (CXeO)	110.4 (XeOC)	91.2	- 972.1	264.9
	223.7	235.2	326.8	177.1 (CXeN)	119.4 (XeNC)	2.7	- 613.8	224.9
	220.6	237.9	323.5	178.6 (CXeO)	114.5 (XeOC)	13.9	- 613.8	223.5
[a] 	225.6	240.4	327.9	180 (CXeC)	179.8 (XeCN)	-	- 538.5	210.7

[a] Sattelpunkt 1. Ordnung

Fortsetzung Tabelle 2.22: Berechnete Strukturparameter sowie absolute Energien der Minima auf der Potentialhyperfläche (B3LYP/cc-pVTZ) von (2,6-F₂C₆H₃)-Xenon-Verbindungen (ZPE: unskalierte Nullpunktenergien, 1 Hartree = 2625.5 KJ mol⁻¹).

	$d(\text{XeC}_{\text{ipso}})$	$d(\text{XeX})$	$d(\text{XeF}_o)$	$d(\text{XeH}_o)$	$\angle(\text{CXeX})$	$\angle(\text{C}_1\text{C}_2\text{XY})$	Energie	ZPE	
	[pm]	[pm]	[pm]	[pm]	[°]	[°]	[Hartree]	[KJ mol ⁻¹]	
	2,6-F ₂ C ₆ H ₃ C ₆ F ₅	226.1 232.9		328.6 335.1		180	90	- 1511.2	541.2
	2,6-F ₂ C ₆ H ₃ C ₆ F ₅	233.3 240.6		333.9 340.9		180	89.5	- 1173.7	318.8
	2,6-F ₂ C ₆ H ₃ C ₆ F ₄	234.1 240.1		334.5 340.2		180	90	- 1074.5	339.9
 [a]		239.4	244.3	338.6		180		- 783.4	224.9
 [a]	2,6-F ₂ C ₆ H ₃ C ₆ H ₅	246.0 233.1		344.8 327.8		180	90	- 677.4	424.8
	C ₆ F ₅ C ₆ H ₅	249.7 230.5		348.2 325.2		180	90	- 975.2	361.0

[a] experimentell nicht gesichert

2.7.0.0 Elektronenlokalisationsfunktion von Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen

2.7.1.0 Zielsetzung

Nach Definition von J. I. MUSER werden Verbindungen des Xenons den hypervalenten Molekülen zugerechnet^[172] und verletzen die Oktettregel. Daher sind die Xenon-Element-Bindungen bereits seit Entdeckung der Xenon-Verbindungen Gegenstand theoretischer Studien. Im Vordergrund steht dabei die Frage, welches quantenchemische Prinzip der Bildung der Xenon-Element-Bindung zugrunde liegt.

Während einerseits im Rahmen einer VB-Näherung die Beteiligung energetisch hochliegender Orbitale (*5d*, *5f*) aufgrund der hohen Promotionsenergie kontrovers diskutiert wird, beschreibt andererseits die MO-Näherung unter Einbeziehung von 3c-4e-Bindungen die Eigenschaften der Xenon-Bindungen nicht vollständig.

Speziell im Fall der fluoraromatischen Xenon(II)-Kohlenstoff-Verbindungen werden zwei Mechanismen zur Beschreibung ihrer thermodynamischen und NMR-spektroskopischen Eigenschaften herangezogen: der Xe-C-Bindung wird ein π -Bindungsanteil, verursacht durch Beteiligung der freien Elektronenpaare des Xenons an mesomeren Grenzstrukturen zugesprochen. Kristallographische Untersuchungen ergeben außerdem Hinweise auf einen Chelateffekt, der durch Rückbindung der Elektronen der Fluoratome in Orbitale am Xenonatom bedingt ist.

Um zu klären, ob diese Faktoren bei Arylxenon-Verbindungen auftreten, und Aufschluß über die Eigenschaften der Xenon-Element-Bindungen zu erhalten, sollen auf Basis von *ab-initio*-Rechnungen die elektronischen Eigenschaften von Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen analysiert werden.

Da Bindungen oder Partialladungen keine physikalischen Observablen sind, somit kein korrespondierender Operator existiert, ist es problematisch, Analoga durch *ab-initio*-Rechnungen abzuleiten. Daher sind bisher verschiedene Konzepte entwickelt worden, um die Gesamtelektronendichte, die eine physikalische Observable darstellt, den Atomen eines Moleküls zuzuordnen.

Ein weit verbreitetes Verfahren ist die *Populationsanalyse nach Mulliken*,^[173] die eine Zerlegung der Elektronendichte unter Berücksichtigung der Beiträge der verschiedenen Atomorbitale vornimmt. Da diese aber unbestimmt sind und von der Wahl des Basissatzes abhängen, ist das Verfahren ungenau, kann aber durch zusätzliche Vorschriften verbessert werden.^[174, 175] Eine zuverlässigere, aber ebenfalls Basissatz-abhängige Methode, ist die Betrachtung *Natürlicher Bindungsorbitale* (NBO), die auf der Einelektronendichtematrix beruht.^[176] Durch „*occupancy weighted symmetric orthogonalization*“ wird die Basis der *ab-initio*-Rechnung schrittweise in Natürliche Atomorbitale (NAO), Natürliche Hybridorbitale (NHO), Natürliche Bindungsorbitale (NBO) und Natürliche Lokalisierte Molekülorbitale (NLMO) transformiert. Die Orbitalsätze der NHO und NBO korrespondieren sehr gut mit den Vorstellungen über Hybrid- und Bindungsorbitale der Valence-Bond-Theorie. Man erhält aus den NBO eine Lewisstruktur des Moleküls, die genau eine Valence-Bond-Struktur im Lewis'schen Sinne der VB-Theorie widerspiegelt. Für Verbindungen mit ausgedehnten, konjugierten π -Elektronensystemen, wird der Bindungszustand aber nur unzureichend beschrieben. Daher kommt die NBO-Methode zur Aufklärung der Bindungseigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Xenon-Verbindungen nicht in Betracht.^[177]

Die in den letzten Jahren entwickelten *atoms in molecules*- (AIM)^[178] und *electron localization function*-Theorien (ELF)^[179] gelangen durch Analyse der Topologie der Elektronendichte zu Informationen über den Charakter von Bindungen, deren Bindungsordnung und Elektronendelokalisation, sowie der Elektronendichteverteilung in Molekülen. Darüber hinaus sind beide Verfahren geeignet, durch Visualisierung der Topologien ein Bild zu generieren, daß im Einklang mit dem Begriff von Bindung im Sinne der VB- und MO-Theorie ist.

Da der AIM-Ansatz, so wie in *Gaussian 98* implementiert, bei Molekülen, wie z. B. $[\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$, aufgrund deren ungewöhnlicher Topologie versagt,^[180] wird stattdessen die ELF-Theorie zur Analyse der Topologie der Elektronendichte ausgewählter Xenon-Verbindungen in der von A. SAVIN und B. SILVI^[181] erweiterten Form genutzt. Diese Methode

hat sich erst vor kurzem auch bei der Analyse von Edelgas-haltigen Molekülen als leistungsfähig erwiesen.^[162, 177, 182-184]

Die *electron localization function* $\eta(r)$ wurde von A. D. BECKE und K. E. EDGEcombe als eine orbitalunabhängige Beschreibung der Elektronenlokalisierung eingeführt (Gl. 1),^[179] aus deren topologischer Analyse nach A. SAVIN und B. SILVI sich ein Maß für die Pauli-

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_\sigma}{D_\sigma^0}\right)^2} \quad \text{Gl. 1}$$

mit

$$D_\sigma = T_s^\sigma[\rho] - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho^\sigma(1)|^2}{\rho^\sigma(1)} \quad D_\sigma^0 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n(r)^{\frac{5}{3}}$$

σ	Bezeichnung	Symbol
0	asynaptisch	V
1	monosynaptisch	V(Xi)
2	disynaptisch	V(Xi, Yi)
≥ 3	polysynaptisch	V(Xi, Yi, ...)

Tabelle 2.23

Abstoßung ableitet.^[181, 185-189] D_σ entspricht dem Überschuß an lokaler kinetischer Energie bedingt durch die Pauli-Abstoßung, D_σ^0 wird als Renormalisierungsfaktor eingeführt und steht für die lokale kinetische Thomas-Fermi Energie. Die so skalierte *ELF* erreicht Werte zwischen 1 und 0. Hohe Werte entsprechen einer starken Pauli-Abstoßung und damit einer erhöhten lokalen antiparallelen Spinpaarung, während umgekehrt, kleinere Werte der *ELF*

Anzeichen von Spinpaarung sind. Somit ist es möglich, anhand der Werte der *ELF* Bereiche in einem Molekül zu lokalisieren, in denen antiparallele Spinpaarung als Anzeichen einer Bindung auftritt. Hierin liegt der topologische Ansatz der Analyse des Skalarfeldes der *ELF*, der den molekularen Raum in Attraktoren (lokale Maxima) und Domänen aufteilt. Entsprechend ihrer Reduzibilität lassen sich Kern- und Valenzdomänen unterscheiden.

Die Kerndomänen (C(X)) sind asynaptisch, die synaptische Ordnung der Valenzdomänen (V(X,Y)) ergibt sich aus der Anzahl benachbarter Attraktoren (Tabelle 2.23). Damit führt die topologische Analyse der *ELF* zu Analoga der Kern- und Valenzelektronen,

$$\bar{N}(\Omega_i) = \int_{\Omega_i} \rho(r) dr \quad \text{Gl. 2}$$

$$\sigma^2(\Omega_i) = \int_{\Omega_i} \int_{\Omega_i} \pi(r, r') dr dr' + \bar{N}\Omega_i - \bar{N}^2(\Omega_i) \quad \text{Gl. 3}$$

$$\lambda(\Omega_i) = \frac{\sigma^2(\Omega_i)}{\bar{N}(\Omega_i)} \quad \text{Gl. 4}$$

einsamen Elektronenpaaren sowie Zwei- und Mehrzentren-Bindungen. Die Population der Domäne \bar{N}_i ergibt sich aus der Integration der Dichtefunktion über dem Volumen der Domäne (Gl. 2), deren Wert mit einer Varianz (Gl. 3) aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation behaftet ist. Die relative Fluktuation $\lambda(\Omega_i)$ als Maß der Delokalisierung kann aus Gl. 4 berechnet werden. Zusätzlich kann aufgrund der Topologie der *ELF* zwischen ionischen und kovalenten Bindungen differenziert werden: annähernde Kugelsymmetrie eines Attraktors um die Rumpfelektronen ist Zeichen einer ionischen Bindung. Je kovalenter die Bindung wird, um so mehr ist der Attraktor zwischen den Zentren lokalisiert. Die Position des Attraktors kann somit als quantitatives Maß für den Grad der Polarität einer Bindung genutzt werden.

2.7.2.0 Diskussion der theoretischen Ergebnisse

2.7.2.1 Analyse der Elektronenlokalisationsfunktion von Xenon-Verbindungen des Typs $\text{Xe}(\text{Ar})_2$

Exemplarisch für diese Verbindungsklasse werden die Charakteristika der Topologie der *ELF* anhand von $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ erläutert. Alle in diesem Zusammenhang vorgestellten Ergebnisse wurden auf Grundlage der in den vorhergehenden Kapiteln vorgestellten vollständigen Geometrioptimierungen (B3LYP/cc-pVTZ) ermittelt.

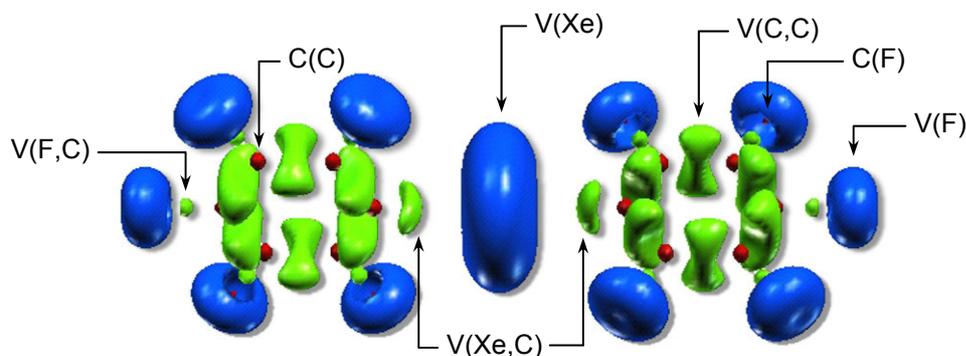


Abbildung 2.29: *ELF* von $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, $\eta = 0.8$

Abbildung 2.29 zeigt die *ELF*-Isofläche von $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ bei einem Isowert $\eta = 0.8$. Bei diesem Wert treten die separierten Bereiche der Elektronenlokalisationsfunktion der Kohlenstoff-Kohlenstoff, Fluor-Kohlenstoff-Bindungen ($V(\text{CC})$, $V(\text{FC})$, grün), der jeweiligen Kern-Elektronen (rot), sowie die Valenzelektronen (blau) der Fluor- und des Xenon-Atoms auf. Der Bereich der C_6F_5 -Gruppe weist jeweils sechs disynaptische Domänen auf, deren Population zwischen $2.92e^-$ und $3.12e^-$ liegt, was einer Bindungsordnung von ~ 1.5 entspricht. Werte von 0.46 der relativen Fluktuation sind Indikatoren einer Delokalisierung entlang des Ringgerüsts und liegen im typischen Bereich aromatischer Verbindungen.^[187] Die Population der Valenzelektronenschale des Xenon-Atoms beträgt $7.21e^-$, eine Verletzung der Oktett-

Regel liegt demnach bei $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ nicht vor. Gleiches beobachten S. NOURY, B. SILVI und R. J. GILLESPIE an „hypervalenten“ Verbindungen mit stark elektronegativen Substituenten.^[190] Das Vorliegen von zwei kovalenten Xenon-Kohlenstoff-Bindungen wird durch das Auftreten zweier lokalisierter disynaptischer Bereiche zwischen dem Xenon- und den *ipso*-Kohlenstoff-Atomen eindeutig belegt. Deren Polarität läßt sich anhand der zu der C_6F_5 -Gruppe verschobenen Lage des jeweiligen Attraktors qualitativ ableiten und ist Zeichen einer partiell positiven Ladung an dem Xenon-Atom. Beide Bindungen weisen eine Population von $1.60e^-$ mit einer relativen Fluktuation von 0.64 auf. Dieser hohe Wert belegt eine starke Delokalisierung der Xenon-Kohlenstoff-Bindung. Das Auftreten hoher relativer Fluktuationen bei linearen Molekülen wird von J. M. MOLINA und J. A. DOBADO bei theoretischen Studien hypervalenter Verbindungen verschiedener Symmetrien als Zeichen von 3c-4e-Bindungen gewertet.^[191] Unter Berücksichtigung der Population erscheint der Analyse der *ELF* zufolge die C–Xe–C-Einheit über eine 3c-3e-Bindung realisiert.

Zwischen Xenon und den *ortho*-Fluor-Atomen tritt kein Bereich erhöhter Spinpaardichte auf. Ein Chelat-Effekt, bedingt durch Rückbindung der Elektronen der Fluoratome in Orbitale am Xenonatom kann somit ausgeschlossen werden. Die p-Orbitale des Xenon-Atoms treten nicht in Form der nach der VSEPR-Theorie zu erwartenden drei separierten Domänen in lokalisierter Form, sondern als Torus auf. Dies korrespondiert mit der Vorhersage der geometrischen Verteilung der freien Elektronenpaare, abgeleitet aus der Kristallstruktur von XeF_2 .^[192]

Die systematische Analyse der *ELF*, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit behandelten Diarylxenon(II)-Verbindungen, ergibt einen einheitlichen Verlauf der elektronischen Eigenschaften (Tabelle 2.24). Alle analysierten Elektronendichten ähneln in ihrer Topologie der des $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und werden daher nicht explizit abgebildet. Die Population der Valenzelektronenschale des Xenon-Atoms der fluorierten Diarylxenon-Verbindungen unterscheidet sich nur unwesentlich von der des $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und erreicht bei $\text{Xe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ erwartungsgemäß den höchsten Wert, was im Einklang mit der abnehmenden Gruppenelektronegativität des Aryl-Substituenten steht. Auch hier treten zwei lokalisierte

disynaptische Bereiche zwischen dem Xenon- und den *ipso*-Kohlenstoff-Atomen auf, die die Existenz von zwei kovalenten Xenon-Kohlenstoff-Bindungen belegen. Das es sich dabei um vergleichsweise schwache Bindungen handelt, wird an der Population der beiden disynaptischen Bereiche von $1.53 e^-$, dem niedrigsten Wert aller Verbindungen dieses Typs, deutlich.

Tabelle 2.24: Eigenschaften der monosynaptischen $V(\text{Xe})$ - und disynaptischen $V(\text{Xe,C})$ -Domänen von Xenon-Verbindungen des Typs XeAr_2 : \bar{N}_i = Valenzpopulation, σ^2 = Varianz, λ = Fluktuation (B3LYP/cc-pVTZ).

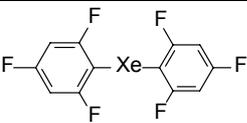
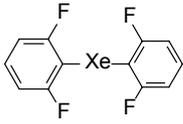
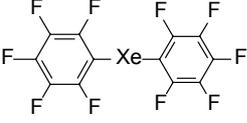
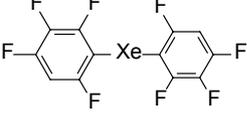
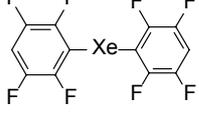
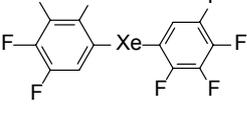
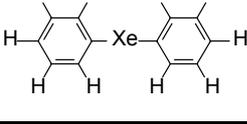
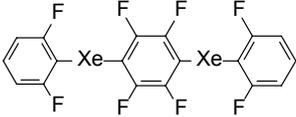
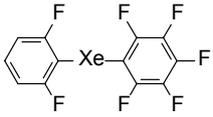
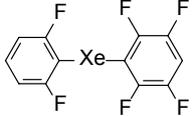
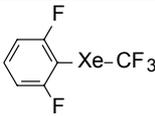
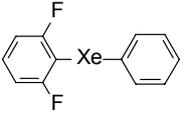
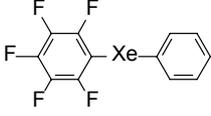
	V(Xe)		V(Xe,C)		
	\bar{N}_i	σ^2	\bar{N}_i	σ^2	λ
	7.21	0.75	1.65	1.05	0.64
	7.22	0.89	1.64	1.05	0.64
	7.21	0.84	1.60	1.03	0.64
	7.21	0.73	1.60	1.02	0.64
	7.23	0.84	1.60	1.03	0.65
	7.24	0.88	1.57	1.00	0.64
	7.31	0.86	1.53	0.98	0.64

Tabelle 2.25: Eigenschaften der monosynaptischen $V(\text{Xe})$ -, $V(\text{X}_{\text{term}})$ - und disynaptischen $V(\text{Xe,C})$ -Domänen von Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen: \bar{N}_i = Valenzpopulation, σ^2 = Varianz, λ = Fluktuation (B3LYP/cc-pVTZ).

	$V(\text{Xe})$		$V(\text{X}_{\text{term}})$		$V(\text{Xe,C})$		λ	
	\bar{N}_i	σ^2	\bar{N}_i	σ^2	\bar{N}_i	σ^2		
	2,6-F ₂ C ₆ H ₃ C ₆ F ₄	6.69	0.89			1.79 1.88	1.04 1.07	0.58 0.57
	2,6-F ₂ C ₆ H ₃ C ₆ F ₅	7.20	0.58			1.52 1.70	0.99 1.05	0.65 0.62
	2,6-F ₂ C ₆ H ₃ C ₆ F ₄ H	7.11	0.82			1.56 1.65	1.01 1.04	0.65 0.63
	2,6-F ₂ C ₆ H ₃ CF ₃	7.28	0.88			1.66 1.63	1.07 0.97	0.64 0.59
	2,6-F ₂ C ₆ H ₃ C ₆ H ₅	7.25	0.88			1.78 1.39	1.08 0.93	0.61 0.67
	C ₆ F ₅ C ₆ H ₅	7.24	0.87			1.85 1.29	1.11 0.88	0.60 0.68

2.7.2.2 Analyse der Elektronenlokalisationsfunktion von Xenon-Verbindungen des Typs ArXeF

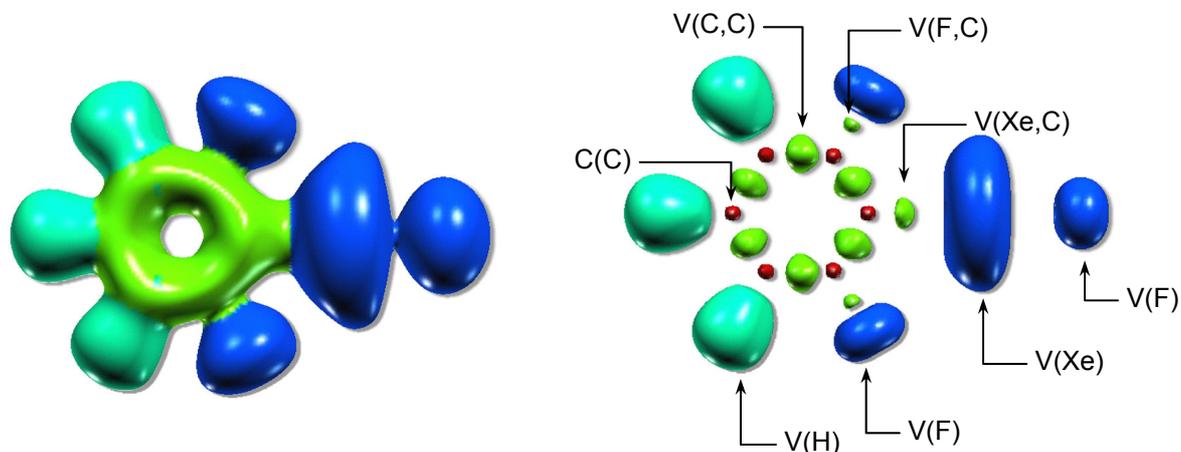


Abbildung 2.30: *ELF* von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$; links: $\eta = 0.3$, rechts: $\eta = 0.8$

Wird der Isowert der *ELF* von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ sukzessive reduziert, so ist bei einem Wert wenig oberhalb von $\eta = 0.3$ festzustellen, daß die Gesamtfunktion in zwei Bereiche separiert wird. Ein Wert dieser Größenordnung tritt typischerweise bei Bindungen mit überwiegend ionischem Charakter auf.^[190] Anzeichen einer bindenden Wechselwirkung zwischen Xenon und den *ortho*-Fluoratomen treten nicht auf. Bis zu einem Isowert von $\eta = 0.8$ vergrößert sich der Bereich nichtbindender Elektronendichte kontinuierlich, gleichzeitig zergliedert sich die *ELF* des $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}$ -Fragments in ähnlicher Weise, wie an $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ beobachtet wird. Auch hier tritt der disynaptische Bereich der kovalenten Xenon-Kohlenstoff-Bindung auf. Der Wert der relativen Fluktuation beträgt 0.63 und bedeutet im Vergleich mit $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ eine vergleichbare Delokalisierung. Die Population der Xe-C-Bindung liegt bei $1.55e^-$, die der Valenzelektronenschale des Xenon-Atoms beträgt $6.80e^-$. Der aufgrund des Ladungstransfers partiell ionische Charakter der Verbindung läßt sich näherungsweise mit der Formel $[\text{2,6-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Xe}]^{0.48+} [\text{F}]^{0.48-}$ beschreiben.

Tabelle 2.26 stellt die Ergebnisse der Analyse der *ELF* weiterer Arylxenonfluoride zusammen. In ihren Topologien unterscheiden sie sich - mit Ausnahme des $\text{FXe}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{XeF}$ - nicht von der des $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$. Alle Verbindungen weisen den disynaptischen Bereich der kovalenten Xenon-Kohlenstoff-Bindung auf, dessen nahezu einheitliche relative Fluktuation die starke Delokalisierung der Xenon-Kohlenstoff-Bindung anzeigt. Die Population der Xe-C-Bindungen variiert nur geringfügig und erreicht erwartungsgemäß ihren niedrigsten Wert bei $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{XeF}$.

Tabelle 2.26: Eigenschaften der monosynaptischen $V(\text{Xe})$ -, $V(\text{F}_{\text{term}})$ - und disynaptischen $V(\text{Xe,C})$ -Domänen von Xenon-Verbindungen des Typs ArXeF : \bar{N}_i = Valenzpopulation, σ^2 = Varianz, λ = Fluktuation (B3LYP/cc-pVTZ).

		$V(\text{Xe})$		$V(\text{F}_{\text{term}})$		$V(\text{Xe,C})$		
		\bar{N}_i	σ^2	\bar{N}_i	σ^2	\bar{N}_i	σ^2	λ
	$[\text{2,3,4,5-F}_4\text{C}_6\text{HXe}]^{0.49+} [\text{F}]^{0.49-}$	6.86	1.07	7.51	0.84	1.54	0.97	0.63
	$[\text{2,6-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Xe}]^{0.48+} [\text{F}]^{0.48-}$	6.80	0.96	7.52	0.83	1.55	0.97	0.63
	$[\text{2,4,5,6-F}_4\text{C}_6\text{HXe}]^{0.43+} [\text{F}]^{0.43-}$	6.79	0.96	7.57	0.84	1.60	1.01	0.63
	$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^{0.38+} [\text{F}]^{0.38-}$	6.79	0.69	7.62	0.84	1.65	1.05	0.65
	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{Xe}]^{0.39+} [\text{F}]^{0.39-}$	6.85	0.71	7.61	0.82	1.50	0.95	0.63
	$[\text{2,4,6-F}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Xe}]^{0.36+} [\text{F}]^{0.36-}$	6.78	0.96	7.64	0.83	1.53	0.96	0.63
	$[\text{2,3,4,6-F}_4\text{C}_6\text{HXe}]^{0.35+} [\text{F}]^{0.35-}$	6.79	0.96	7.65	0.88	1.55	0.97	0.63
	$[\text{2,3,5,6-F}_4\text{C}_6\text{Xe}_2]^{0.26+} 2[\text{F}]^{0.13-}$	6.89	1.01	7.87	1.11	1.62	1.01	0.62

2.7.2.3 Analyse der Elektronenlokalisationsfunktion von Xenon-Verbindungen des Typs $(2,6-F_2C_6H_3)XeR$

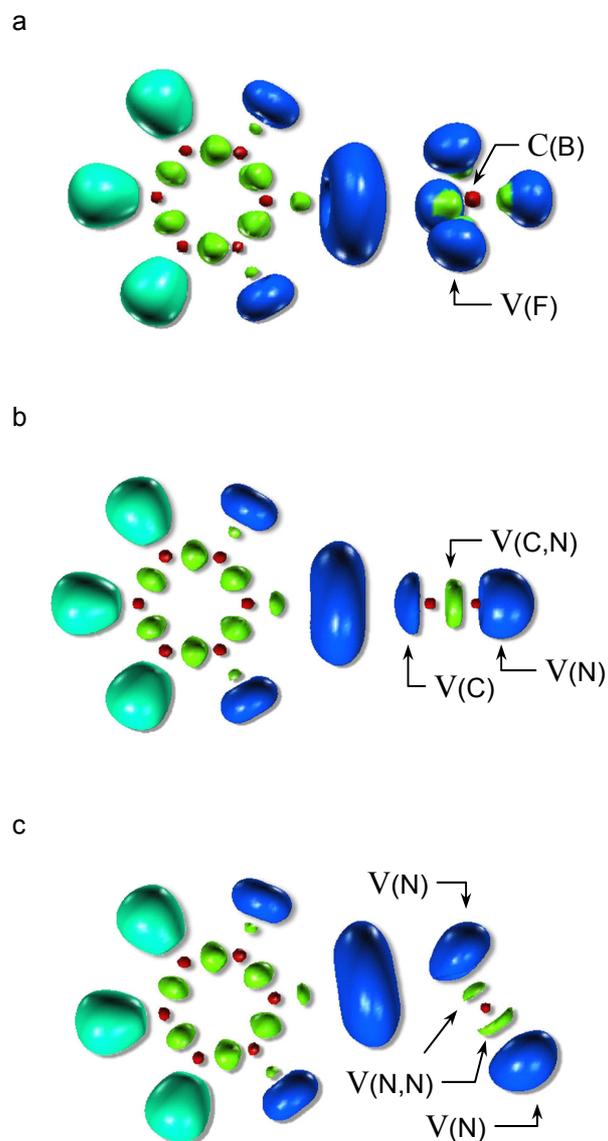


Abbildung 2.31:
 ELF ($\eta = 0.8$) von a) $(2,6-F_2C_6H_3)XeBF_4$, b) $(2,6-F_2C_6H_3)XeCN$, c) $(2,6-F_2C_6H_3)XeN_3$.

Die in Tabelle 2.27 ihren abnehmenden ionischen Eigenschaften nach dargestellten Ergebnisse der Analyse der *ELF* von Difluorphenylxenon-Verbindungen weisen das Tetrafluorborat (Abbildung 2.31, a) und das Trifluormethansulfonat als die Verbindungen mit dem ausgeprägtesten ionischen Charakter aus. Die Ladungsverteilung beider Verbindungen wird näherungsweise mit der Formel $[2,6-F_2C_6H_3Xe]^{0.87+} [X]^{0.87-}$ beschrieben. Dieses Resultat deckt sich mit den Ergebnissen der jeweiligen kristallographischen Untersuchungen, die aufgrund der Xe-F- und Xe-O-Bindungsabstände ein Vorliegen von $[Xe(2,6-F_2C_6H_3)]^+$ und $[BF_4]^-$, bzw. $[OSO_2CF_3]^-$ -Ionen im Feststoff ergeben. Für alle übrigen untersuchten Verbindungen ergibt die Analyse der *ELF* eine sukzessive Abnahme der positiven Ladung der $[Xe(2,6-F_2C_6H_3)]$ -Einheit.

Auffällig ist, daß die hier untersuchten Topologien in keinem Fall eine disynaptische Domäne zum Zeichen einer kovalenten Xenon-Element-Bindung aufweisen. Insbesondere gilt dieses auch für $(2,6-F_2C_6H_3)XeCN$, dessen *ELF* keinen Rückschluß auf eine weitere kovalente Xe-C-Bindung zur CN-Gruppe zuläßt (Abbildung 2.31, b). Ähnliches ergibt sich für $(2,6-F_2C_6H_3)XeN_3$ (Abbildung 2.31, c): bei einem Isowert von $\eta = 0.8$ treten die separierten Bereiche der Elektronenlokalisationsfunktion der $(2,6-F_2C_6H_3)Xe$ - und N_3 -Fragmente auf,

letzteres unterteilt in die Bereiche der Stickstoff-Kernelektronen, den N-N-Bindungen, sowie der Valenzelektronen. Bezüglich der errechneten Partialladungen erweisen sich das Trifluoracetat, Cyanid, Isocyanat und Azid einander ähnlich.

Die Elektronenlokalisationsfunktionen des $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeI}$, $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeBr}$ und $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeCl}$ weisen die gleiche Topologie wie das bereits beschriebene Fluorid auf (Abbildung 2.30). Die Analyse ihrer elektronischen Eigenschaften weist überraschend $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeCl}$ als die Verbindung mit den am schwächsten ausgeprägten ionischen Eigenschaften aus, während für die anderen Xenon-Verbindungen ähnliche Werte für die partiellen Ladungen gefunden werden. Dieser Befund korreliert nicht mit den Elektronegativitäten der Elemente und läßt vielmehr den Schluß zu, daß die unterschiedlichen Substituenten auf das elektronische System des Moleküls in komplexer Weise wirken.

Da die Elektronendichte eines Atoms maßgeblich für die NMR-spektroskopische Verschiebung ist, soll in dem folgenden Kapitel untersucht werden, ob ein Zusammenhang zwischen den aus den Berechnungen der Elektronenlokalisationsfunktionen gewonnenen Ladungsverteilungen und den experimentell ermittelten NMR-Daten besteht.

Tabelle 2.27: Eigenschaften der monosynaptischen $V(\text{Xe})$ -, $V(\text{X}_{\text{term}})$ - und disynaptischen $V(\text{Xe},\text{C})$ -Domänen von (2,6-F₂C₆H₃)-Xenon-Verbindungen: \bar{N}_i = Valenzpopulation, σ^2 = Varianz, λ = Fluktuation (B3LYP/cc-pVTZ).

		V(Xe)		V(X _{term})		V(Xe,C)		
		\bar{N}_i	σ^2	\bar{N}_i	σ^2	\bar{N}_i	σ^2	λ
	$[2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Xe}]^{0.87+}$ $[\text{BF}_4]^{0.87-}$	6.69	1.11			1.31	0.85	0.65
	$[2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Xe}]^{0.87+}$ $[\text{OSO}_2\text{CF}_3]^{0.87-}$	6.35	1.23			1.34	0.87	0.65
	$[2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Xe}]^{0.69+}$ $[\text{OCOCF}_3]^{0.69-}$	6.86	1.07			1.37	0.89	0.65
	$[2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Xe}]^{0.67+}$ $[\text{CN}]^{0.67-}$	7.04	0.90			1.44	0.97	0.67
	$[2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Xe}]^{0.60+}$ $[\text{NCO}]^{0.60-}$	6.69	1.00			1.44	0.93	0.65
	$[2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Xe}]^{0.57+}$ $[\text{N}_3]^{0.57-}$	7.20	0.87			1.23	0.85	0.69
	$[2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Xe}]^{0.52+}$ $[\text{I}]^{0.52-}$	7.30	0.85	7.48	0.59	1.32	0.93	0.70
	$[2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Xe}]^{0.49+}$ $[\text{Br}]^{0.49-}$	7.26	0.88	7.51	0.53	1.24	0.86	0.69
	$[2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Xe}]^{0.48+}$ $[\text{F}]^{0.48-}$	6.80	0.96	7.52	0.83	1.55	0.97	0.63
	$[2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Xe}]^{0.31+}$ $[\text{Cl}]^{0.31-}$	7.15	0.90	7.69	1.07	1.21	0.84	0.69

2.7.2.4 Korrelation der Xenon-Elektronendichte mit ^{129}Xe -NMR-spektroskopischen Daten

Versuche, ^{129}Xe -NMR-Verschiebungen mit der in *Gaussian 98* implementierten GIAO-Methode auf Level der B3LYP- und MP2-Theorien zu berechnen, erweisen sich als erfolglos. Da jedoch bekanntermaßen die Elektronendichte eines Atoms maßgeblich für die NMR-spektroskopische Verschiebung ist, wird untersucht, ob eine Korrelation der NMR-spektroskopisch ermittelten Daten der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten (2,6-Difluorphenyl)xenon-Verbindungen und der aus der *ELF*-Analyse abgeleiteten berechneten Elektronendichte möglich ist.

Im folgenden Graphen sind die ^{129}Xe -NMR-chemischen Verschiebungen gegen die berechnete Elektronendichte des Xenons aufgetragen (Abbildung 2.32). Wird in Betracht gezogen, daß die chemischen Verschiebungen der Xenon-Verbindungen bei unterschiedlichen Messbedingungen ermittelt wurden, unter deren Einfluß sie veränderlich sind, ergibt sich ein annähernd linearer Zusammenhang. Ob dieser Zusammenhang allerdings signifikant ist und sich damit zur Vorhersage chemischer Verschiebungen eignet, muß die Analyse weiterer Verbindungen zeigen.

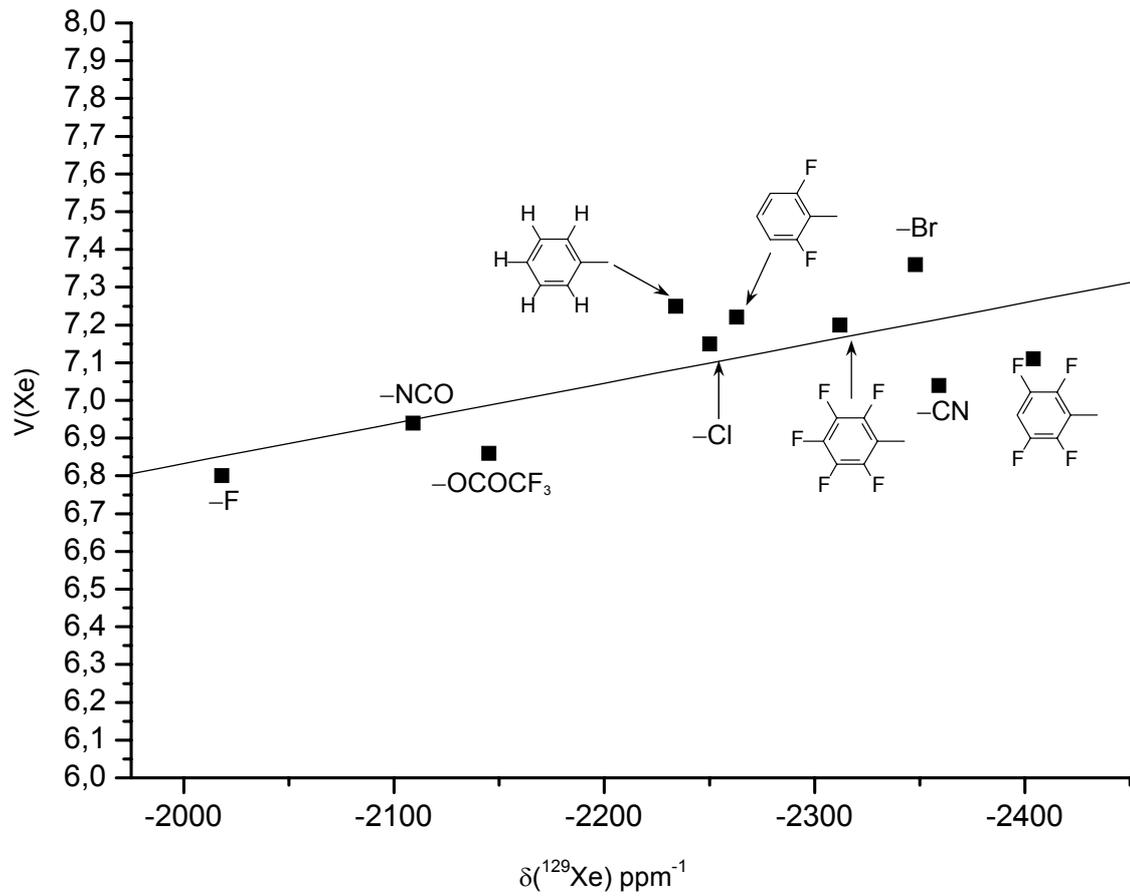


Abbildung 2.32: Korrelation der aus der Elektronenlokalisationsfunktion erhaltenen Elektronendichte von Xenon und den ^{129}Xe -NMR-Shifts der Verbindungen vom Typ $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe-R}$.

3.0.0.0 DARSTELLUNG UND REINIGUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN

Falls nicht anders erwähnt, wurden kommerziell erhältliche Verbindungen eingesetzt. Die Reinigung und Trocknung erfolgte nach Standardmethoden.^[193] Alle getrockneten Lösungsmittel wurden unter Schutzgas aufbewahrt.

Die Handhabung der verwendeten Substanzen erfolgte den Sicherheitsbestimmungen entsprechend. Maßgeblich hierfür ist die Gefahrenstoffverordnung vom 26.08.1986, zuletzt geändert in der Verordnung vom 23.04.1990.

Die folgenden Substanzen wurden gemäß der angegebenen Literatur dargestellt:

XeF ₂	[194]
Xe(C ₆ F ₅) ₂	[75]
[(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)Xe][BF ₄]	[54]
B(2,6-F ₂ C ₆ H ₃) ₃	[195]
[(CH ₃) ₄ N]F	[196]
(CH ₃) ₃ Si(C ₆ F ₅)	[197]
(CH ₃) ₃ Si(C ₆ H ₅)	[198]
(CH ₃) ₃ Si(4-FC ₆ H ₄)	[199]
(CH ₃) ₃ Si(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)	[200]
(CH ₃) ₃ Si(2,4,6-F ₃ C ₆ H ₂)	[201]
(CH ₃) ₃ Si(2,3,4,6-F ₄ C ₆ H)	[202]
(CH ₃) ₃ Si(2,3,5,6-F ₄ C ₆ H)	[203]
(CH ₃) ₃ Si(2,3,4,5-F ₄ C ₆ H)	[203]
1,4-((CH ₃) ₃ Si) ₂ (2,3,5,6-C ₆ F ₄)	[203]
(<i>i</i> Pr) ₃ Si(C ₆ H ₅)	[204]
(<i>i</i> Pr) ₃ Si(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)	in Anlehnung an ^[204]

Käuflich erworben wurden:

Argon	Linde
Stickstoff	Linde
Acetonitril	acros
Propionitril	acros
Dichlormethan	Merck
Tetrahydrofuran	Merck
Diethylether	Merck
Diethylenglykoldimethylether	Merck
n-Buthyllithium (1,6 M Lösung in n-Hexan)	Aldrich
Bortrifluorid-Diethylether Komplex	Merck
Bortrifluorid-Dimethylether Komplex	Merck
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	abcr
$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$	abcr
$(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$	abcr
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCOCF}_3$	abcr
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$	abcr
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	abcr
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$	abcr
$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$	abcr
$\text{F}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$	abcr
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Li}$	Merck

4.0.0.0 ANALYSEMETHODEN UND -GERÄTE, COMPUTERPROGRAMME

Kernresonanzspektren

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in PFT-Technik mit den Spektrometern AC 200, AMX 300 und DRX 500 der Firma Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Rheinstetten.

NMR-Messfrequenzen und Standardsubstanzen:

Kern	Gerät	Messfrequenz/MHz	Standardsubstanz
^1H	AC 200	200.1	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
^{13}C	AC 200	50.3	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
^{19}F	AC 200	188.3	CFCl_3
^1H	AMX 300	300.1	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
^{13}C	AMX 300	75.5	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
^{19}F	AMX 300	282.4	CFCl_3
^{29}Si	AMX 300	59.6	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
^{129}Xe	AMX 300	83.3	XeF_2 , 1M in CH_3CN
^1H	DRX 500	500.13	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
^{13}C	DRX 500	125.75	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
^{19}F	DRX 500	470.75	CFCl_3
^{129}Xe	DRX 500	138.3	XeF_2 , 1M in CH_3CN

Die deuteriumhaltige Locksubstanz wurde entweder als Lösungsmittel, oder bei Messungen im 5 mm Rohr, in einer Kapillare als Innenlock eingesetzt. Bei Verwendung der 10 mm NMR-Rohre wurde der 5 mm Innenlock mit einem Teflonring innen zentriert.

chemische Verschiebungen werden in ppm angegeben. Hochfeldverschobene Signale sind negativ, tieffeldverschobene Signale positiv angegeben. Kopplungskonstanten werden ohne Berücksichtigung der Vorzeichen als Betrag angegeben.

Massenspektren

Die EI-Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer vom Typ CH5-DF der Firma Varian MAT, Bremen, mit Datenerfassungssystem AMD DP 10, Hersteller AMD Intectra GMBH, sowie einem Massenspektrometer vom Typ Thermo Quest Finnigan MAT 95 der Firma Finnigan MAT GmbH, Bremen, aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit der Software ICIS dieser Firma.

Schwingungsspektren

Die Aufnahme der FT-IR-Spektren erfolgte mit einer Nicolet 5 SPC-Workbench, die Aufnahme der Raman-Spektren mit einem IFS 66v/S der Firma Bruker Optik GmbH, Ettlingen.

Röntgen-kristallographische Untersuchungen

Die Pulveraufnahmen von $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ wurden mit einem Röntgen-Pulver-Diffraktometer der Firma Huber, G 645, Flächenträger, aufgenommen (Cu-K α_1 -Strahlung, Ge (111) - Kristallmonochromator $\lambda = 154,06$ pm, Szintillationszählrohr, Schrittweite: $0,005^\circ \theta$, Messzeit/Schritt: 10 s, "closed cycle" Heliumcryostat, Messtemperatur: 40(2) K).

Die Strukturaufklärung von Tetramethylammonium-2,3,5,6-tetrafluorbenzoat und 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) erfolgten mit einem IPDS der Firma STOE & Cie GmbH, Darmstadt. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit den Programmen SHELXS-97^[205] und SHELXL-93^[206].

Computerprogramme und -systeme

Die Auswertung der 1D-NMR-Spektren erfolgte mit der Software WinNMR 5.1, die der 2D-NMR-Spektren mit der Software XWin-NMR der Firma Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Rheinstetten. Die Simulation der NMR-Spektren wurde mit dem Programmpaket gNMR der Firma IvorySoft durchgeführt.

Die graphische Darstellung der Molekül- und Kristallstrukturen erfolgte mit den Programmen ortep32^[207] und Diamond^[208].

Die quantenmechanischen Rechnungen mit dem Programmpaket *Gaussian 98*^[158] (Rev. A8/A11) wurden auf den zentralen Comput-Servern des Rheinischen Rechenzentrums Köln durchgeführt. Verwendet wurden Rechner der Firmen SGI und SUN:

	TYP	Anzahl Prozessoren	Hauptspeicher GB
sunfire	Sun Fire 6800	24	24
campfire	Sun Ultra Enterprise 4500	12	5
sgi1	SGI Origin 2000	32	16
starfire	Sun Ultra Enterprise 10 000	40	20
suns15k	SUN Fire 15K	64	128

Mit MOLEKEL^[209] wurden die *Gaussian*-Resultate analysiert.

Die Berechnung der *ELF* erfolgte mit dem Programmpaket ToPMoD^[210, 211], durch Analyse von mit *Gaussian 98* generierten Wellenfunktionen (PROAIMS) auf den Plattformen IBM-PC (SUSE 7.3 LINUX, Pentium), SUN-R5000 (Solaris 4.5, SGI O₂), sowie SUN-R10000 (SGI Origin 2000). Die Darstellung der *ELF*-Isoflächen wurde mit dem Programmpaket SCIAN^[212] durchgeführt.

5.0.0.0 BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen wurden, wenn nicht anders erwähnt, unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Schlenk-Rohre wurden vor den Umsetzungen zusammen mit den Rührfischen unter Fein-Vakuum (10^{-3} mbar) mit einer Heizpistole bei ca. 600°C ausgeheizt. Alle Substanzen wurden im Argon-Gegenstrom eingewogen. Feststoffe wurden vor der Reaktion, soweit möglich, durch Erhitzen im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht.

Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgt, soweit nicht anders angegeben, nach Literatur ^[213].

5.1.0.0 Kristall- und Molekülstruktur von Bis(pentafluorphenyl)xenon

Bei Arbeiten mit reinem $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ist auf Schutzausrüstung zu achten (Gesichtsschutz, Kevlar-Handschuhe), alle Arbeiten mit der Reinsubstanz wurden hinter einer Splitterschutz-Scheibe durchgeführt.

$\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ wird durch Tieftemperaturfiltration bei 233 K von dem Reaktionsgemisch abgetrennt und mehrfach mit auf 195 K gekühltem Pentan gewaschen. Hierbei muß ein Trockenziehen des Feststoffes vermieden werden, da sonst ohne erkennbares Anzeichen explosionsartige Zersetzung eintreten kann. ^{19}F - und ^1H -NMR-spektroskopisch wird sichergestellt, daß die Substanz keine Verunreinigungen enthält.

Zur Präparation der Proben wird bei 173 K (Pentan, Hexan-Kühlgemisch) $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ unter Argon auf die Polymerfolie eines Probenträgers mit einem auf 77 K gekühlten Metallspatel gleichmäßig aufgetragen. Um ein Abfallen der Substanz zu verhindern, muß der Probenträger vorher mit perfluoriertem Siliconfett (Votaleff[®]) beschichtet werden. Die so präparierte Substanz wird im dynamischen Vakuum bei 233 K getrocknet und unter Stickstoff in die auf 173 K gekühlte Probenkammer des Röntgen-Pulverdiffraktometers überführt, die dann zur Messung auf 50 K abgekühlt wird (weitere Daten siehe Anhang A).

5.2.0.0 Fluorid-initiierte Reaktionen von XeF_2 mit Silanen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{SiAr}$

Sofern nicht anders erwähnt, wurden die Fluorid-initiierten Reaktionen von XeF_2 mit Silanen nach folgenden Methoden durchgeführt.

Methode I

XeF_2 und eine katalytische Menge $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ werden in Dichlormethan bei 195 K möglichst vollständig unter Rühren gelöst. Das Reaktionsgemisch wird bei 78 K eingefroren, dann wird im Argon-Gegenstrom das Silan, gelöst in 0.5 ml Dichlormethan, langsam zugetropft. Die Temperatur wird innerhalb von 15 Minuten bis zur Reaktionstemperatur erhöht und anschließend wird eine Probe NMR-spektroskopisch untersucht.

Methode II

Wie Methode I, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ wird äquimolar in Bezug auf das Silan eingesetzt.

Methode III

Das Silan wird mit der äquimolaren Menge $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in Dichlormethan bei 243 K für eine Stunde unter Rühren umgesetzt. Bei 195 K wird in Dichlormethan gelöstes Xenondifluorid zu dem Reaktionsgemisch gegeben, eine Probe wird NMR-spektroskopisch untersucht. Liegen die Reaktanden unverändert nebeneinander vor, wird die Messtemperatur sukzessive in 5 K Schritten erhöht.

Alle im folgenden beschriebenen Experimente wurden nach allen drei Methoden untersucht; sofern die dabei erhaltenen Verbindungen nicht voneinander abweichen, wird jeweils das Experiment, das die Darstellung der Zielverbindung mit der geringstmöglichen Konzentration an Nebenprodukten ermöglicht, angegeben.

5.2.1.0 Darstellung von Bis(tetrafluorphenyl)xenon und Tetrafluorphenylxenonfluoriden

Die Umsetzungen der Trimethyltetrafluorphenylsilane mit Xenondifluorid verlaufen in Abhängigkeit der Stöchiometrie nicht selektiv zu den Diarylxenon-Verbindungen, bzw. Arylxenonfluoriden; es werden beide Verbindungen gleichzeitig nachgewiesen.

a) Umsetzungen mit Trimethyl(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)silan

Ansatz Nr. 1:

Nr.	Methode	XeF ₂ [g/mmol]	(CH ₃) ₃ SiAr _F [g/mmol]	[(CH ₃) ₄ N]F [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [h]
1	I	0.3/1.77	0.79/3.54	kat.	9	193-213	1

Sofort nach Zugabe des Silans färbt sich das Reaktionsgemisch gelblich; im Laufe der Reaktion fällt ein gelber Feststoff aus, der durch Tieftemperaturfiltration über eine inertisierte Glasfritte bei 213 K unter Argon von dem Reaktionsgemisch abgetrennt wird. Die Substanz weist eine dem Bis(pentafluorphenyl)xenon ähnliche Stoßempfindlichkeit auf: Berührung der trockenen, auf 195 K gekühlten Substanz mit Teflon- oder Glas-Spateln führt zu heftiger Zersetzung.

Der bei 213 K in CH₂Cl₂ und Propionitril gelöste Feststoff wird ¹⁹F- und ¹²⁹Xe-NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum des in CH_2Cl_2 gelösten Feststoffes, Ansatz Nr. 1 (213 K, CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 128.3	m	$^3 J_{\text{F-Xe}}^{19, 129} = 42$ ^[a]	$\text{F}_{2,6}$: $\text{Xe}(\text{2,3,5,6-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$
- 139.2	m	-	$\text{F}_{3,5}$: $\text{Xe}(\text{2,3,5,6-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$

^[a] abgeschätzt

^{129}Xe -NMR-Spektrum des in CH_2Cl_2 gelösten Feststoffes, Ansatz Nr. 1 (213K, XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 2380	m	-	$\text{Xe}(\text{2,3,5,6-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$

^{129}Xe -NMR-Spektrum des in Propionitril gelösten Feststoffes, Ansatz Nr. 1 (213K, XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 2364	m	-	$\text{Xe}(\text{2,3,5,6-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$

Zu einer Lösung von $\text{Xe}(\text{2,3,5,6-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$ in CH_2Cl_2 werden bei 243 K in einem 10 mm NMR-Rohr einige Tropfen H_2O gegeben. Das Reaktionsgemisch wird wenige Sekunden auf 273 K erwärmt. Dabei tritt eine Gasentwicklung auf. Das Reaktionsgemisch wird anschließend ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , Ansatz Nr. 1 (243 K, CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-138.8	m		$1,2,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2$

Ansatz Nr. 2:

Nr.	Methode	XeF ₂ [g/mmol]	(CH ₃) ₃ SiAr [g/mmol]	[(CH ₃) ₄ N]F [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [h]
2	II	0.28/1.65	0.37/1.65	0.15/1.65	10	193	1-24

Sofort nach Zugabe des Silans färbt sich das Reaktionsgemisch gelblich, und es tritt eine Trübung auf. Eine Probe des Reaktionsgemisches wird nach einer Stunde Reaktionszeit ¹⁹F- und ¹²⁹Xe-NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum, Ansatz 2, Reaktionszeit 1 Stunde, CH₂Cl₂ (193 K, CCl₃F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-3.0	s, b	¹ J _{F¹²⁹Xe} = 3882	(2,3,5,6-F ₄ C ₆ H)XeF
-123.0	m	- ³ J _{F¹²⁹Xe} = 40	F _{2,6} : (2,3,5,6-F ₄ C ₆ H)XeF
-138.8	m	-	1,2,4,5-F ₄ C ₆ H ₂
-140.8	m	-	F _{3,5} : (2,3,5,6-F ₄ C ₆ H)XeF
-156.8	dez	¹ J _{F²⁹Si} = 269 Hz	(CH ₃) ₃ SiF

¹²⁹Xe-NMR-Spektrum Ansatz 2, Reaktionszeit 1 Stunde, CH₂Cl₂ (193K, XeF₂ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 2028.5	d,m	¹ J _{F¹²⁹Xe} = 3883	(2,3,5,6-F ₄ C ₆ H)XeF

Von einer weiteren Probe des Reaktionsgemisches werden nach 24 Stunden ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-Spektren aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektrum, Ansatz 2, Reaktionszeit 24 Stunden, CH_2Cl_2 (193 K, CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
0.27	s, b	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 4079$	-
-0.26	s, b	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 4030$	-
-0.73	s, b	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 4006$	-
-2.02	s, b	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 3936$	-
-2.27	s, b	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 3950$	-
-3.0	s, b	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 3882$	(2,3,5,6- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$)XeF
-66.2	s		-
-100.5	m		-
-123.0	m		$\text{F}_{2,6}$: (2,3,5,6- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$)XeF
-125 bis -130	-		Vielfache Überlagerung von Signalen
-128.0	m		-
-128.4	m		-
-128.4	m		-
-131.8	m		-
-132.7	m		-
-135.1	m		-
-135.7	m		-
-136.6	m		-
-137.3	m		-
-137.8	m		-
-138.6	m		-
-138.8	m		1,2,4,5- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}_2$
-140.8	m		$\text{F}_{3,5}$: (2,3,5,6- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$)XeF
-156.8	dez	$^1J_{\text{F}^{29}\text{Si}} = 269 \text{ Hz}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

^{129}Xe -NMR-Spektrum, Ansatz 2, Reaktionszeit 24 Stunden, CH_2Cl_2 (198K, XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 1992.4	d,m	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 4005.4$	-
- 2016.5	d,m	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 3925.3$	-
- 2028.5	d,m	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 3883.4$	(2,3,5,6- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$) XeF
- 2317.4	m		-
- 2367.4	m		-
- 2373.3	m		-
- 2380.7	m		$\text{Xe}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$

b) Umsetzungen mit Trimethyl(2,3,4,5-tetrafluorphenyl)silan

Ansatz Nr. 1

Nr.	Methode	XeF_2 [g/mmol]	$(\text{CH}_3)_3\text{SiAr}$ [g/mmol]	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ [g/mmol]	CH_2Cl_2 [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [h]
1	I	0.15/0.9	0.4/1.8	kat.	8	193 bis 228	1

Nach Zugabe des Silans färbt sich die Lösung gelb, im Laufe der einstündigen Reaktionszeit, während der die Temperatur langsam von 193 K auf 228 K erhöht wird, tritt eine Trübung ein. Eine Probe des Reaktionsgemisches wird ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch untersucht: beide Xenonverbindungen liegen nebeneinander vor.

^{19}F -NMR-Spektrum, Ansatz 1, CH_2Cl_2 (203 K, CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-0.4	s, b	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 4021$	(2,3,4,5- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$)XeF
-127.7	m		F_5 : $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$
-130.5	m		F_2 : $(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})\text{XeF}$
-131.2	m		F_2 : $\text{Xe}(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$
-138.0	m		F_5 : $\text{Xe}(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$
-139.0	m		F_5 : $(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})\text{XeF}$
-139.5	m		F_2 : $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$
-139.9	m		$\text{F}_{1,4}$: $1,2,3,4\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2$
-145.2	m		-
-152.3	m		F_3 : $\text{Xe}(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$
-153.2	m		-
-154.2	m		F_3 : $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$
-154.8	m		-
-155.6	m		F_4 : $(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})\text{XeF}$
-156.1	m		F_4 : $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$
-156.8	m		$\text{F}_{2,3}$: $1,2,3,4\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2$
-157.2	dez	$^3J_{\text{F}^1\text{H}} = 7.4$ Hz $^1J_{\text{F}^{29}\text{Si}} = 273$ Hz	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$
-159.9			F_3 : $(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})\text{XeF}$
-161.3			F_3 : $\text{Xe}(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$
-174.1		$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 5576$ Hz	XeF_2

^{129}Xe -NMR-Spektrum, Ansatz 1, CH_2Cl_2 (203K, XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 2011	d,m	$^1J_{\text{Xe}^{129}\text{F}^{19}} = 4021$ $^3J_{\text{Xe}^{129}\text{F}^{19}} = 41$	(2,3,4,5- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$)XeF
- 2379	m	$^3J_{\text{Xe}^{129}\text{F}^{19}} = 39$	Xe(2,3,4,5- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$) ₂

Ansatz Nr. 2

Nr.	Methode	XeF_2 [g/mmol]	$(\text{CH}_3)_3\text{SiAr}$ [g/mmol]	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ [g/mmol]	CH_2Cl_2 [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [h]
2	II	0.2/1.2	0.26/1.2	0.11/1.2	10	203	1.5

Nach Zugabe des Silans färbt sich die Lösung gelb und es tritt eine Trübung auf. Nach 1.5 Stunden Reaktionszeit wird eine Probe des Reaktionsgemisches ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum, Ansatz 2, CH_2Cl_2 (203 K, CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-0.4	s, b	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 4021$	(2,3,4,5- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$)XeF
-127.5	m		F ₅ : $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$
-130.5	m		F ₂ : $(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})\text{XeF}$
-139.0	m		F ₅ : $(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})\text{XeF}$
-139.3	m		F ₂ : $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$
-139.9	m		F _{1,4} : $1,2,3,4\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2$
-154.2	m		F ₃ : $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$
-155.6	m		F ₄ : $(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})\text{XeF}$
-156.1	m		F ₄ : $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$
-156.8	m		F _{2,3} : $1,2,3,4\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2$
-157.1	dez	$^3J_{\text{F}^1\text{H}} = 7.5 \text{ Hz}$ $^1J_{\text{F}^{29}\text{Si}} = 273 \text{ Hz}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$
-159.9			F ₃ : $(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})\text{XeF}$

^{129}Xe -NMR-Spektrum, Ansatz 2, CH_2Cl_2 (203 K, XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 2011	d,m	$^1J_{\text{Xe}^{129}\text{F}^{19}} = 4021$ $^3J_{\text{Xe}^{129}\text{F}^{19}} = 41$	(2,3,4,5- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$)XeF

c) Umsetzungen mit Trimethyl(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)silan

Methode	XeF ₂ [g/mmol]	(CH ₃) ₃ SiAr [g/mmol]	[(CH ₃) ₄ N]F [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [h]
I	0.25/1.47	0.66/2.95	kat.	10	203	1-12

Sofort nach Zugabe des Silans tritt eine Gelbfärbung und Trübung des Reaktionsgemisches ein, die Bildung eines Niederschlages wird nicht beobachtet. Nach einer Stunde wird die Probe ¹⁹F- und ¹²⁹Xe-NMR-spektroskopisch untersucht. Als Hauptprodukt der Umsetzung wird 1,2,3,5-F₄C₆H₂ nachgewiesen, Xe(2,3,4,6-F₄C₆H)₂ und (2,3,4,6-F₄C₆H)XeF liegen nebeneinander vor.

^{19}F -NMR-Spektrum, Reaktionszeit 1 Stunde, CH_2Cl_2 (203 K, CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-4.3	s, b	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 3865$	$(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})\text{XeF}$
-112.6	m		$\text{F}_6: \text{Xe}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$
-112.9	m		$\text{F}_5: 1,2,3,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2$
-114.9	m		$\text{F}_4: \text{Xe}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$
-116.2	m		
-125.4	m		
-126.2	m		
-127.2	m		
-130.6	m		$\text{F}_2: \text{Xe}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$
-131.2	m		$\text{F}_{1,3}: 1,2,3,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2$
-136.4	m		
-137.6	m		
-144.6	m		
-146.0	m		
-154.3	m		
-156.8	dez	$^1J_{\text{F}^{29}\text{Si}} = 268 \text{ Hz}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$
-159.4	m		
-163.1	m		$\text{F}_3: \text{Xe}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$
-165.1	m		$\text{F}_2: 1,2,3,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2$
-173.8	s	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 5580 \text{ Hz}$	XeF_2

^{129}Xe -NMR-Spektrum, Reaktionszeit 1 Stunde (203K, XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-2043	d,t	$^1J_{\text{Xe}^{129}\text{F}^{19}} = 3865$ $^3J_{\text{Xe}^{129}\text{F}^{19}} = 66$	(2,3,4,6- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$)XeF
-2374	m	$^3J_{\text{Xe}^{129}\text{F}^{19}} = 37$	Xe(2,3,4,6- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$) ₂

Nach zwölf Stunden bei 203 K wird eine weitere Probe des Reaktionsgemisches ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum, Reaktionszeit 12 Stunden, (203 K, CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-1.23	s, b	$^1J_{\text{F}^{19}\text{Xe}^{129}} = 3859$	RXeF
-2.10	s, b	$^1J_{\text{F}^{19}\text{Xe}^{129}} = 4010$	R'XeF
-4.3	s, b	$^1J_{\text{F}^{19}\text{Xe}^{129}} = 3865$	(2,3,4,6- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$)XeF
-66.2	m		
-76.8	m		
-83.9	m		
-104.5	m		Xe-Sat. im Signalfuß
-106.3	m		
-107.4	m		
-108.1	m		
-110.8	m		
-112.6	m		F_6 : Xe(2,3,4,6- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$) ₂

-112.9	m		F ₅ : 1,2,3,5-F ₄ C ₆ H ₂
-114.9	m		F ₅ : Xe(2,3,4,6-F ₄ C ₆ H) ₂
-117.8	m		
-120.5	m		
-123.5	m		
-124.2	m		
-125.4	m		
-135.7	m		
-126.2	m		
-127.2	m		
-129.2	m		
-130.6	m		F ₂ : Xe(2,3,4,6-F ₄ C ₆ H) ₂
-131.2	m		1,2,3,5-F ₄ C ₆ H ₂ : F _{1,3}
-136.4	m		
-136.9	m		
-137.6	m		
-139.5	m		
-144.6	m		
-146.0	m		
-150.1	m		
-151.9	m		
-152.7	m		
-154.3	m		
-156.8	dez	${}^1J_{\text{F Si}}^{19,29} = 268 \text{ Hz}$	(CH ₃) ₃ SiF
-159.4	m		
-160.8	m		
-161.4	m		
-163.1	m		F ₃ : Xe(2,3,4,6-F ₄ C ₆ H) ₂
-165.1	m		F ₂ : 1,2,3,5-F ₄ C ₆ H ₂

^{129}Xe -NMR-Spektrum, Reaktionszeit 12 Stunden, (203K, XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-2006	d,t	$^1J_{\text{F } ^{129}\text{Xe}} = 4013$ $^3J_{\text{F } ^{129}\text{Xe}} = 72$	$\text{R}'\text{XeF}$
-2001	d,m	$^1J_{\text{F } ^{129}\text{Xe}} = 3912$	RXeF
-2043.5	d,t	$^1J_{\text{F } ^{129}\text{Xe}} = 3865$ $^3J_{\text{F } ^{129}\text{Xe}} = 66$	$(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})\text{XeF}$
-2364	m	-	XeR_2
-2374	m	-	$\text{Xe}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$
-2381.4	m	-	XeR'_2

5.2.2.0 Darstellung von Bis(2,4,6-trifluorphenyl)xenon und (2,4,6-Trifluorphenyl)xenonfluorid

Methode	XeF ₂ [g/mmol]	(CH ₃) ₃ SiAr [g/mmol]	[(CH ₃) ₄ N]F [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [h]
I	0.3/1.77	0.7/3.6	kat.	15	203	2

Nach Zugabe des Trimethyl(2,4,6-trifluorphenyl)silans zu dem Reaktionsgemisch aus Xenondifluorid und Tetramethylammoniumfluorid in Dichlormethan wird die Bildung eines weißen Feststoffes beobachtet. Dieser wird absetzen gelassen und eine Probe der überstehenden, gelblichen Lösung ¹⁹F- und ¹²⁹Xe-NMR-spektroskopisch untersucht. Durch Abdestillieren der flüchtigen Komponenten bei 195 K im Vakuum läßt sich Xe(2,4,6-F₄C₆H)₂ isolieren.

Bei Raumtemperatur tritt unter Ausschluß von Feuchtigkeit erst nach 20 Minuten langsam unter Gelbfärbung Zersetzung ein, eine Stoßempfindlichkeit der Substanz wird nicht beobachtet.

¹⁹F-NMR-Spektrum, Reaktionszeit 2 Stunden, CH₂Cl₂ (193 K, CCl₃F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-6.7	s, b	¹ J _{F¹²⁹Xe} = 3729	(2,4,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF
-94.2	m		F _{2,6} : (CH ₃) ₃ Si(2,4,6-F ₂ C ₆ H ₃),
-98.1	m	³ J _{F¹²⁹Xe} = 66	F _{2,6} : (2,4,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF
-99.8	m		F ₄ : (2,4,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF
-100.0	m	³ J _{F¹²⁹Xe} = 43 Hz	F _{2,6} : Xe(2,4,6-F ₂ C ₆ H ₃) ₂

-100.8	m		F ₄ : Xe(2,4,6-F ₂ C ₆ H ₃) ₂
-106.4	m		F ₄ : (CH ₃) ₃ Si(2,4,6-F ₂ C ₆ H ₃),
-106.7	m		1,3,5-F ₃ C ₆ H ₃
-112.9	m		F ₅ : 1,2,3,5-F ₄ C ₆ H ₂
-124.7	m		-
-131.2	m		F _{1,3} : 1,2,3,5-F ₄ C ₆ H ₂
-133.4	m		-
-156.8	dez	$^1J_{F^{29}Si} = 271 \text{ Hz}$	(CH ₃) ₃ SiF
-164.9	m		F ₂ : 1,2,3,5-F ₄ C ₆ H ₂
-173.8	s	$^1J_{F^{129}Xe} = 5580 \text{ Hz}$	XeF ₂

¹²⁹Xe-NMR-Spektrum, Reaktionszeit 2 Stunden, CH₂Cl₂ (193K, XeF₂ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-2089	d,t	$^1J_{Xe^{129}F} = 3729$ $^3J_{Xe^{129}F} = 66$	(2,4,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF
-2409	m	-	Xe(2,4,6-F ₄ C ₆ H) ₂

Die Probe wird im NMR-Gerät in Schritten von 10 K bis auf 243 K erwärmt. Nach Erreichen der jeweiligen Temperatur wird 15 Minuten bis zur Einstellung des thermischen Gleichgewichtes gewartet. Dabei wird eine Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des terminalen Fluoratoms und der $^1J_{F^{129}Xe}$ -Kopplung von (2,4,6-F₂C₆H₃)XeF beobachtet, die die nachfolgende Tabelle zusammenfasst:

T [K]	$^1J_{F^{129}Xe}$ /Hz	$\delta((2,4,6-F_4C_6H)XeF)$ /ppm	$\tau_{1/2}(\delta(2,4,6-F_4C_6H)XeF)$ /Hz
193	3738	-6.7	45
203	3755	-6.1	48
213	3774	-5.6	45
223	3793	-5.1	52
233	3807	-4.5	53
243	3825	-4.0	54

Zu einer Lösung von Xe(2,4,6-F₃C₆H₂)₂ in CH₂Cl₂ werden bei 243 K in einem 10 mm NMR-Rohr einige Tropfen H₂O gegeben. Das Reaktionsgemisch wird wenige Sekunden auf 273 K erwärmt. Dabei tritt eine Gasentwicklung auf. Das Reaktionsgemisch wird anschließend ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum, CH₂Cl₂ (243 K, CCl₃F int.)

δ [ppm]	Mult.	Zuordnung
-106.7	m	1,3,5-F ₃ C ₆ H ₃

5.2.3.0 Darstellung von Bis(2,6-difluorphenyl)xenon und (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid

Ansatz Nr. 1:

Nr.	Methode	XeF ₂ [g/mmol]	(CH ₃) ₃ SiAr [g/mmol]	[(CH ₃) ₄ N]F [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [h]
1	I	0.32/1.89	0.70/3.78	kat.	10	243	48

XeF₂ und [(CH₃)₄N]F werden in Dichlormethan bei 195 K unter Rühren gelöst, anschließend wird das Reaktionsgemisch bei 78 K eingefroren. Das Silan, gelöst in 0.5 ml Dichlormethan, wird zugetropft und die Temperatur innerhalb von 15 Minuten auf 203 K erhöht. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden wird eine Probe der farblosen Lösung bei 203 K ¹⁹F- und ¹²⁹Xe-NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum, Ansatz 1, Reaktionszeit 48 Stunden, CH₂Cl₂ (203 K, CCl₃F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 99.6	m		F _{2,6} : (CH ₃) ₃ Si(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)
- 102.3	m	³ J _{F¹²⁹Xe} = 35 Hz	F _{2,6} : (2,6-F ₂ C ₆ H ₃) ₂ Xe
- 109.8	m		1,3-F ₂ C ₆ H ₄
- 112.2	m		(2,6-F ₂ C ₆ H ₃) ₂
- 156.5	dez	³ J _{F¹H} = 7.4 Hz	(CH ₃) ₃ SiF
- 173.8	s	¹ J _{F¹²⁹Xe} = 5580 Hz	XeF ₂

^{129}Xe -NMR-Spektrum, Ansatz 1, Reaktionszeit 48 Stunden, CH_2Cl_2 (203K, XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 2268	m	$^3J_{\text{F } ^{129}\text{Xe}} = 35 \text{ Hz}$	$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Xe}$

Ansatz Nr. 2:

Nr.	Methode	XeF_2 [g/mmol]	$(\text{CH}_3)_3\text{SiAr}$ [g/mmol]	$[(\text{CH}_3)_4\text{N]F}$ [g/mmol]	CH_2Cl_2 [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [h]
2	II	0.48/2.48	0.54/2.90	0.29/3.0	15	243	48

Die Durchführung der Umsetzung erfolgt entsprechend der von Ansatz Nr. 1.

Nach 48 Stunden wird eine Probe der farblosen Lösung bei 203 K ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum, Ansatz 2, Reaktionszeit 48 Stunden, CH_2Cl_2 (203 K, CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-8.4	s, b	$^1J_{\text{F } ^{129}\text{Xe}} = 3673 \text{ Hz}$	$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$
- 99.6	m		$\text{F}_{2,6}: (\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$
- 100.6	m	$^3J_{\text{F } ^{129}\text{Xe}} = 70 \text{ Hz}$	$\text{F}_{2,6}: (2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$
- 109.8	m		$1,3\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4$
- 112.2	m		$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$
- 156.5	dez	$^3J_{\text{F } ^1\text{H}} = 7.4 \text{ Hz}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$
- 173.8	s	$^1J_{\text{F } ^{129}\text{Xe}} = 5580 \text{ Hz}$	XeF_2

^{129}Xe -NMR-Spektrum, Ansatz 2, Reaktionszeit 48 Stunden, CH_2Cl_2 (203K, XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 2018	d, t	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 3673 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 70 \text{ Hz}$	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$) XeF

Ansatz Nr. 3:

In nichtstöchiometrischer Umsetzung wird XeF_2 mit Tri(*iso*-propyl)(2,6-difluorphenyl)silan im Überschuß Fluorid-katalysiert umgesetzt (Methode I). Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden bei 253 K wird eine Probe des Reaktionsgemisches ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Edukte liegen unverändert nebeneinander vor.

^{19}F -NMR-Spektrum, Ansatz 3, Reaktionszeit 48 Stunden, CH_2Cl_2 (253 K, CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 94.3	m		$\text{F}_{2,6}$: (<i>i</i> - C_3H_7) $_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$
- 171.2	s	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 5580 \text{ Hz}$	XeF_2

5.2.4.0 Reaktionen von Xenondifluorid mit Trimethyl(4-fluorphenyl)silan

Methode	XeF ₂ [g/mmol]	(CH ₃) ₃ SiAr [g/mmol]	[(CH ₃) ₄ N]F [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [h]
I	0.32/1.89	0.64/3.78	kat.	10	243-273	48

XeF₂ und [(CH₃)₄N]F werden in Dichlormethan bei 195 K unter Rühren gelöst, anschließend wird das Reaktionsgemisch bei 78 K eingefroren. Das Silan, gelöst in 0.5 ml Dichlormethan, wird zugetropft und die Temperatur innerhalb von 30 Minuten auf 243 K erhöht. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird eine Probe ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Da die Edukte unverändert nebeneinander vorliegen, wird die Temperatur auf 273 K erhöht. Nach 48 Stunden wird erneut eine Probe untersucht. Die Edukte liegen weiterhin unverändert nebeneinander vor.

¹⁹F-NMR-Spektrum, Reaktionszeit 48 Stunden, CH₂Cl₂ (273 K, CCl₃F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-112.4	m	-	(CH ₃) ₃ Si(4-FC ₆ H ₄)
-171.2	s	¹ J _{F¹²⁹Xe} = 5580 Hz	XeF ₂

5.2.5.0 Reaktionen von XeF₂ mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol)

Methode	XeF ₂ [g/mmol]	Silan [g/mmol]	[(CH ₃) ₄ N]F [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [h]
I	0.2/1.18	0.74/2.5	kat.	15	195	2

Es wurden außerdem Ansätze untersucht, bei denen entweder das Silan oder XeF₂ jeweils in einem vierfachen Überschuß eingesetzt wurden; die Ansätze wurden jeweils nach den Methoden I, II und III durchgeführt. Da sich die Ergebnisse im Wesentlichen nicht von denen des oben aufgeführten Ansatzes unterscheiden, werden hier nur dessen Resultate explizit angegeben:

XeF₂ und [(CH₃)₄N]F werden in Dichlormethan bei 195 K unter Rühren gelöst. Das Reaktionsgemisch wird bei 78 K eingefroren, dann wird im Argon-Gegenstrom das Silan, gelöst in 0.5 ml Dichlormethan, langsam zugetropft. Die Temperatur wird innerhalb von 15 Minuten auf 195 K erhöht. Bereits nach wenigen Minuten färbt sich das Reaktionsgemisch gelblich, gleichzeitig wird die Bildung eines weißen Feststoffes beobachtet. Nach zweistündigem Rühren wird der Feststoff absitzen gelassen, von der überstehenden gelben Lösung wird eine Probe bei 213 K ¹⁹F- und ¹²⁹Xe-NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum, Reaktionszeit 2 Stunden, CH_2Cl_2 (213 K, CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-1.0	s,b	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 4061$ Hz	} F-Xe-R
-1.5	s,b	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 4024$ Hz	
-2.2	s,b	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 3995$ Hz	
-3.4	s,b	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 3927$ Hz	
-3.7	s,b	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 3895$ Hz	
-4.4	s,b	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 3878$ Hz	
			Überlagerung weiterer Signale im Bereich 0 bis -7 ppm
-66.6	s		
-77.4	d		
-80.3	d		
-112.7	s		
-113.4	s		
-114.2	s		
-123.0	s		
-125.8	m		
-126.2	m		
-126.8	m		
-128.3	m		
-128.8	s		
-129.9	m		
-131.4	m		
-132.8	m		
-134.3	m		
-134.6	b		
-135.4	m		

-136.8	m		
-137.2	m		
-137.5	m		
-137.9	m		
-138.9	m		
-139.1	m		
-145.8	d		
-157.2	m		(CH ₃) ₃ SiF
-160.3	s		
-168.2	t		
-174.3	s	$^1J_{F^{129}Xe} = 5578 \text{ Hz}$	XeF ₂

¹²⁹Xe-NMR-Spektrum, Reaktionszeit 2 Stunden, CH₂Cl₂ (213K, XeF₂ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-1945.9	d,m	$^1J_{F^{129}Xe} = 4033 \text{ Hz}$	F-Xe-R
-1973.2	d,m	$^1J_{F^{129}Xe} = 4017 \text{ Hz}$	
-1986.0	d,m	$^1J_{F^{129}Xe} = 4002 \text{ Hz}$	
-1993.4	d,m	$^1J_{F^{129}Xe} = 3830 \text{ Hz}$	
-1998.4	d,m	$^1J_{F^{129}Xe} = 3958 \text{ Hz}$	
-2010.2	d,m	$^1J_{F^{129}Xe} = 3830 \text{ Hz}$	
-2021.3	d,m	$^1J_{F^{129}Xe} = 3908 \text{ Hz}$	
-2043.2	d,m	$^1J_{F^{129}Xe} = 4060 \text{ Hz}$	
-2303.0	m		XeR ₂
-2316.6	m		
-2325.8	m		
-2334.0	m		

Nach Abschluß der Messungen nach 24 Stunden wird die Probe im NMR-Gerät um 10 K erwärmt und erneut ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum, Reaktionszeit 24 Stunden, CH_2Cl_2 (223 K, CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
+0.9	d	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 4060 \text{ Hz}$	} F-Xe-R
-1.5	d	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 4021 \text{ Hz}$	
-2.0	d	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 4008 \text{ Hz}$	
-3.4	d	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 4000 \text{ Hz}$	
-111.4	b		
-114.2	b		
-123.2	b		
-129.1	s		
-130.0	b		
-130.9	b		
-131.6	b		
-132.0	b		
-132.9	s		
-134.4	b		
-136.9	s		
-137.3	m		
-137.6	s		
-137.9	m		
-138.1	b		
-139.0	s		
-140.7	b		
-141.5	b		
-157.2	m		$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

-161.4	b	
-162.3	s	
-164.3	b	
-168.4	t	
-174.2	s	XeF ₂
-184.1	s	

^{129}Xe -NMR-Spektrum, Reaktionszeit 24 Stunden, CH_2Cl_2 (223K, XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-1973.2	d,m	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 4017 \text{ Hz}$	} F-Xe-R
-2010.2	d,m	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 3820 \text{ Hz}$	
-2015.3	d,m	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 4020 \text{ Hz}$	
-2325.8	m	} XeR ₂	
-2334.0	m		
-2341.0	m		

Nach Abschluß dieser Messungen wird die Probe im NMR-Gerät auf 203 K abgekühlt. Es wird jeweils ein HSQC ^{129}Xe , ^{19}F -NMR-Spektrum, optimiert auf die $^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung (4020 Hz) und auf die $^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung (80 Hz) aufgenommen (Messdauer jeweils ca. 4 Stunden).

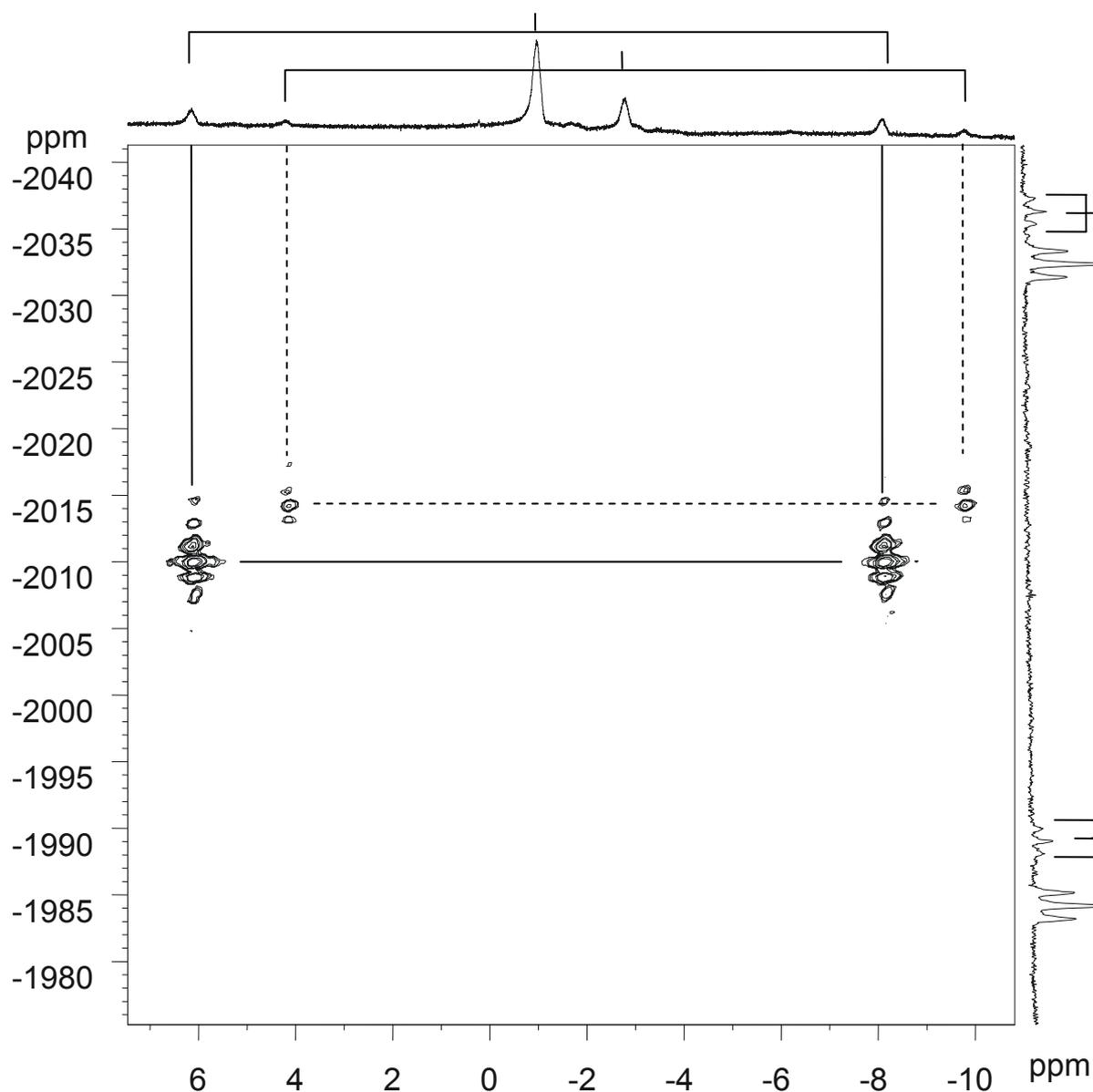


Abbildung 5.1: HSQC($^{129}\text{Xe}/^{19}\text{F}$)-NMR-Spektrum, optimiert auf die $^1J_{\text{F},^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung (4020 Hz), nicht Xe-entkoppelt (CH_2Cl_2 , Aceton- d_6 , 203K, 282.5 MHz Ansatz 1, Reaktionszeit 48 Stunden). *Oben*: Ausschnitt des ^{19}F -NMR-Spektrums im Bereich der terminalen Fluoratome (**F-Xe-R**). Die Signale sind, bedingt durch die $^1J_{\text{F},^{129}\text{Xe}}$ -Kopplungen, jeweils umgeben von Xe-Satelliten. *Rechts*: Ausschnitt des ^{129}Xe -NMR-Spektrums im Bereich der Verbindungen vom Typ F-Xe-R. Die Signale erscheinen aufgrund der $^1J_{\text{F},^{129}\text{Xe}}$ - und $^3J_{\text{F},^{129}\text{Xe}}$ -Kopplungen als Dubletts von Triplets. Es treten Crosspeaks bei -2010/-1 ppm ($^{129}\text{Xe}/^{19}\text{F}$) mit $^1J_{\text{F},^{129}\text{Xe}} = 3916$ Hz und $^3J_{\text{F},^{129}\text{Xe}} = 84$ Hz sowie -2014/-3 ppm mit $^1J_{\text{F},^{129}\text{Xe}} = 4014$ Hz und $^3J_{\text{F},^{129}\text{Xe}} = 80$ Hz auf. Das Auftreten der Crosspeaks belegt das Strukturelement F-Xe-R.

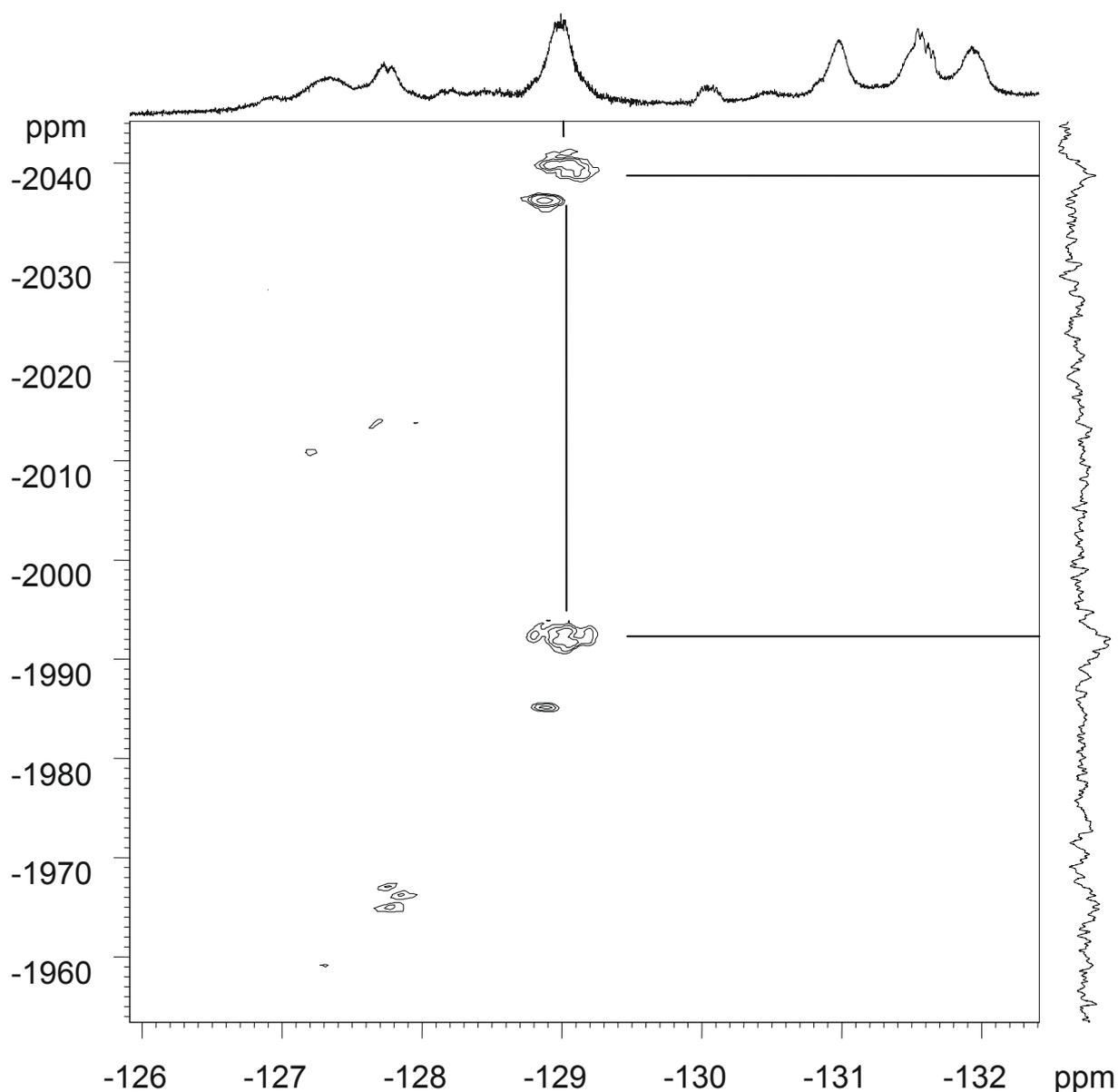


Abbildung 5.2: HSQC($^{129}\text{Xe}/^{19}\text{F}$)-NMR-Spektrum, optimiert auf die $^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung (80 Hz), nicht Xe-entkoppelt (CH_2Cl_2 , Aceton- d_6 , 203K, 282.5 MHz Ansatz 1, Reaktionszeit 52 Stunden). *Oben*: Ausschnitt des ^{19}F -NMR-Spektrums im Bereich der an den Aromaten gebundenen Fluoratome. *Rechts*: Ausschnitt des ^{129}Xe -NMR-Spektrums im Bereich der Verbindungen vom Typ F-Xe-R. Das Signal erscheint aufgrund der $^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung als Dublett. Es tritt ein Crosspeak bei -2015/-129 ppm ($^{129}\text{Xe}/^{19}\text{F}$) mit $^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 3900$ Hz auf, wodurch das Strukturelement F-Xe-(2,3,5,6-F $_4$ C $_6$)-R belegt wird.

5.3.0.0 Versuche zur Darstellung von Phenylxenon-Verbindungen

5.3.1.0 Reaktionen von XeF_2 mit $\text{R}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ ($\text{R}=\text{CH}_3, i\text{Pr}$)

R	Nr.	XeF_2 [g/mmol]	$\text{R}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ [g/mmol]	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ [g/mmol]	CH_2Cl_2 [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [h]
CH_3	1	0.4/2.36	0.71/4.72	kat.	12	243-273	48
$i\text{Pr}$	2	0.3/1.77	0.83/3.54	kat.	10	243-273	48

Ansatz Nr. 1:

XeF_2 und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ werden in Dichlormethan bei 195 K unter Rühren gelöst, anschließend wird das Reaktionsgemisch bei 78 K eingefroren. Das Silan, gelöst in 0.5 ml Dichlormethan, wird zugetropft und die Temperatur innerhalb von 30 Minuten auf 243 K erhöht. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden wird eine Probe der farblosen Lösung bei 203 K ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Es werden nur die Signale von XeF_2 detektiert, Signale von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ werden nicht beobachtet. Die Probe wird auf 273 K erwärmt und nach 8 Stunden ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Da keine Anzeichen einer Reaktion beobachtet werden, wird die Reaktionszeit auf insgesamt 48 Stunden verlängert. Eine erneute ^{19}F -NMR-spektroskopische Vermessung ergibt keinen Hinweis auf eine Reaktion.

Ansatz Nr. 2:

Durchführung analog Ansatz Nr.1.

Die Bildung von $(iPr)_3SiF$ als Anzeichen einer Reaktion wird auch nach 48 Stunden ^{19}F -NMR-spektroskopisch nicht beobachtet.

5.3.2.0 Reaktionen von XeF_2 mit LiC_6H_5

Nr.	XeF_2 [g/mmol]	LiC_6H_5 [g/mmol]	CH_2Cl_2 [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit min
1	0.15/0.89	0.15/1.77	8	195	20
2	0.2/1.18	0.19/2.36	10	195	20

Ansatz Nr. 1:

XeF_2 wird in Dichlormethan bei 195 K unter Rühren gelöst. Anschließend wird Phenyllithium, gelöst in Hexan, zugetropft. Unter heftiger Reaktion färbt sich das Reaktionsgemisch sofort schwarz. Die Bildung von Gasblasen wird beobachtet.

Eine Probe des Reaktionsgemisches wird sofort nach vollständiger Zugabe der LiC_6H_5 -Lösung ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch bei 193 K untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum, Ansatz 1, Reaktionszeit 20 min, CH_2Cl_2 (193 K, CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-113.3	m	-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$

^{129}Xe - NMR-spektroskopisch werden die Bereiche von -800 bis -2300 ppm und -1700 bis -3200 ppm untersucht. Es wird das Signal von elementarem Xenon bei -3020 ppm detektiert.

Ansatz Nr. 2:

Bei 195 K wird im Vakuum das Hexan der Phenyllithium-Lösung vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird bei 195 K in 0.5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und anschließend bei 73 K eingefroren. XeF_2 , daß zuvor in Dichlormethan bei 193 K unter Rühren gelöst wurde, wird zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bis zu einer Temperatur von 195 K aufgetaut und ^{19}F - und ^{129}Xe - NMR-spektroskopisch bei 193 K untersucht:

^{19}F -NMR-Spektrum, Ansatz 2, Reaktionszeit 20 min, CH_2Cl_2 (193 K, CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-100.7	m		
-112.4	m		
-113.3	m		$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$
-117.7	m		
-173.5	dez	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 5580 \text{ Hz}$	XeF_2

^{129}Xe - NMR-spektroskopisch werden die Bereiche von -800 bis -2300 ppm und -1700 bis -3200 ppm untersucht. Es wird das Signal von elementarem Xenon bei -3018 ppm detektiert.

5.3.3.0 Reaktionen von XeF₂ mit F₃SiC₆H₅

XeF ₂ [g/mmol]	F ₃ SiC ₆ H ₅ [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit min
0.15/0.89	0.14/0.88	8	195	30

XeF₂ wird in Dichlormethan bei 195 K unter Rühren gelöst, das Silan, gelöst in 0.5 ml Dichlormethan, wird langsam zugetropft. Sofort nach Zugabe des Silans tritt eine Grünfärbung der Reaktionslösung ein, Bildung eines Feststoffes wird nicht beobachtet.

Eine Probe des Reaktionsgemisches wird direkt im Anschluß ¹⁹F- und ¹²⁹Xe- NMR-spektroskopisch bei 193 K untersucht:

¹⁹F-NMR-Spektrum, Reaktionszeit 30 min, (193 K, CCl₃F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-110.8	b		
-113.1	m		C ₆ H ₅ F
-135.7	s	¹ J _{F-Si} ^{19,29} = 151 Hz	[SiF ₅] ⁻
-137.6	m		
-139.6	s	¹ J _{F-Si} ^{19,29} = 268 Hz	F ₃ SiC ₆ H ₅
-174.8	s	¹ J _{F-Xe} ^{19,129} = 5580 Hz	XeF ₂

^{129}Xe -NMR-Spektrum, Reaktionszeit 30 Minuten, CH_2Cl_2 (193K, XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-1903	b $\tau_{1/2} = 50 \text{ Hz}$	-	$[\text{Xe}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$

Zusätzlich wird ein ^{129}Xe -NMR-Spektrum in dem Bereich von +2000 bis +500 ppm aufgenommen, $[\text{XeF}]^+$ wird nicht nachgewiesen.

Ein weiteres ^{129}Xe -NMR-Spektrum im Bereich von -1700 bis -3200 ppm weist das Signal bei -1903 ppm auf. Die nur noch geringe Signalintensität deutet auf eine Zersetzung der Verbindung hin. Gleichzeitig wird das Signal von elementarem Xenon bei -3020 ppm detektiert.

Eine weitere Probe der Umsetzung wird 2 Minuten auf 233 K erwärmt. Dabei wird die Bildung von Gasblasen beobachtet, die grüne Lösung entfärbt sich. Im Anschluß wird erneut ^{19}F - und ^{129}Xe - NMR-spektroskopisch bei 193 K vermessen:

Das ^{19}F -NMR-Spektrum unterscheidet sich von dem vor der Temperaturerhöhung aufgenommenen nur in den Intensitätsverhältnissen der bereits detektierten Signale: die Konzentration von $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ hat um ca. 5% zugenommen.

^{129}Xe -NMR-spektroskopisch werden die Bereiche von -800 bis -2300 ppm und -1700 bis -3200 ppm untersucht. Das Signal bei -1903 ppm wird nicht mehr detektiert, stattdessen tritt nur das Signal von elementarem Xenon bei -3019 ppm auf.

5.3.4.0 Reaktionen von XeF₂ mit F₃SiC₆H₅ / [(CH₃)₄N]F

XeF ₂ [g/mmol]	F ₃ SiC ₆ H ₅ [g/mmol]	[(CH ₃) ₄ N]F [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit min
0.32/1.89	0.28/1.7	0.31/3.4	12	195	60

In einer Inertgasbox (H₂O < 0.5 ppm, O₂ < 1 ppm) wird [(CH₃)₄N]F in einem Schlenk-Rohr eingewogen und bei 295 K in 6 ml Dichlormethan unter Rühren gelöst/suspendiert. Nach 30 Minuten wird die Lösung bei 78 K eingefroren, anschließend wird das Silan im Vakuum aufkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von einer Stunde unter Rühren bis auf 293 K erwärmt. Nach 24stündiger Reaktionszeit wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch das vollständige Abreagieren des Silans und Bildung des [F₅SiC₆H₅]²⁻- Anions nachgewiesen. Bei 195 K wird zu der klaren, farblosen Lösung Xenondifluorid, das in 6 ml Dichlormethan vorgelöst wurde, langsam unter Rühren zugetropft. Es tritt sofort Grünfärbung ein. Nach 60 minütiger Reaktionszeit wird eine Probe der Umsetzung ¹⁹F- und ¹²⁹Xe- NMR-spektroskopisch bei 193 K untersucht:

¹⁹F-NMR-Spektrum, Reaktionszeit 60 min, (193 K, CCl₃F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-36.3	s		
-98.1	m		
-98.9	m		
-110.7	m		
-113.2	m		C ₆ H ₅ F

-114.3	m	${}^1J_{\text{Feq } ^{29}\text{Si}} = 181 \text{ Hz}$	$F_{\text{eq}}: [\text{F}_5\text{SiC}_6\text{H}_5]^{2-}$
-121.1	m		$F_{\text{ax}}: [\text{F}_5\text{SiC}_6\text{H}_5]^{2-}$
-135.7			
-137.6			
-168.3			
-174.1		${}^1J_{\text{F } ^{129}\text{Xe}} = 5580 \text{ Hz}$	XeF_2

^{129}Xe -NMR-Spektrum, Reaktionszeit 60 Minuten, CH_2Cl_2 (193K, XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-1903	b	-	$[\text{Xe}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$
	$\tau_{1/2} = 50 \text{ Hz}$		

5.4.0.0 Versuche zur Synthese von Arylsilicaten

Allgemeine Versuchsdurchführung:

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ wird in einer Inertgasbox ($\text{H}_2\text{O} < 0.5 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$) in einem Schlenk-Rohr eingewogen. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur an einer Vakuumlinie aufkondensiert und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ bei 293 K möglichst vollständig unter Rühren gelöst. Die Lösung wird bei 78 K eingefroren, dann wird im Argon-Gegenstrom das Silan, gelöst in 0.5 ml des gleichen Lösungsmittels, langsam zugetropft. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird innerhalb von ca. 15 Minuten bis zur Reaktionstemperatur erhöht und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

5.4.1.0 Umsetzungen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ mit Trimethylpentafluorphenylsilan

Nr.	$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ [g/mmol]	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ [g/mmol]	LM [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [h]	LM	Farbe
1	0.25/1.04	0.11/1.2	8	195 bis 293	6	THF	violett
2	0.3/1.25	0.12/1.28	10		8	Diglyme	rot-braun
3	0.3/1.25	0.12/1.28	8		8	CH_2Cl_2	gelb

Die Umsetzungen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ mit Trimethylpentafluorphenylsilan in THF, Diglyme und CH_2Cl_2 gemäß oben beschriebener Vorgehensweise führen zu jeweils ähnlichen Beobachtungen: Nach Auftauen der eingefrorenen Reaktionsgemische kommt es im Laufe eines Zeitraums von 30 Minuten zu einer Färbung der Lösungen, gleichzeitig ist eine Trübung zu beobachten. Proben der Reaktionsgemische werden ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wird so vorgegangen, daß die Proben in Schritten von 10 K im NMR-Gerät erwärmt werden und jeweils NMR-Spektren über den Bereich von 0 bis -180 ppm aufgenommen

werden. Dabei wird in allen drei Fällen ein Abnehmen der Intensität der Signale des Silans beobachtet. In den ^{19}F -NMR-Spektren treten jeweils die Signale von $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ auf. Nach den oben angegebenen Reaktionszeiten wird das Silan nicht mehr nachgewiesen. Hinweise auf Bildung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ werden ^{19}F -NMR-spektroskopisch nicht gefunden.

Nach vollständigem Abreagieren des Silans werden die Proben zum Nachweis einer eventuell gebildeten nicht-fluorierten Silicium-Verbindung ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht. Außer einem schwachen Signal bei 17.4 ppm, das $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ zugeordnet werden kann, wird kein weiteres Signal detektiert.

Zu einer Probe der Reaktion in CH_2Cl_2 wird nicht-stöchiometrisch XeF_2 zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde bei 193 K wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Anhand der Resonanzen bei -131.2, -153.3 und -158.2 ppm wird die Bildung von $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ eindeutig nachgewiesen.

Von einer weiteren Probe der Reaktion in CH_2Cl_2 werden bei 233 K die flüchtigen Komponenten im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand - ein weißer Feststoff, der bei Temperaturerhöhung auf 293 K in einer Inertgasatmosphäre keine Anzeichen einer Zersetzung zeigt - zeigt keine Löslichkeit in Aceton und Acetonitril bei 293 K: die ^{19}F -NMR-Spektren von Proben der überstehenden Lösungen weisen keine Signale auf.

5.4.2.0 Umsetzungen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ mit Trimethyl(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)silan

$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_4\text{H}$ [g/mmol]	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ [g/mmol]	LM [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [h]	LM	Farbe
0.17/1.18	0.11/1.18	8	195 bis 243	12	Diglyme	grün-gelb

Bei Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 195 K färbt sich die Lösung grün-gelblich. Nach einer Stunde Rühren bei dieser Temperatur bildet sich ein weißer Feststoff, eine Probe der überstehenden Lösung wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Signale des Silans treten nicht mehr auf, neben den Resonanzen von 1,2,4,5- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ werden keine neuen Signale beobachtet. Durch Abdestillieren der flüchtigen Komponenten bei 233 K im Vakuum wird der Feststoff isoliert. In Acetonitril, Aceton, Propionitril, Dichlormethan und Tetrahydrofuran kann keine Löslichkeit festgestellt werden.

Zu einer Suspension der Substanz in CH_2Cl_2 wird XeF_2 nicht-stöchiometrisch bei 195 K unter Rühren zugegeben. Nach einer Stunde wird ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch die Bildung von $\text{Xe}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$ bei - 2380 ppm nachgewiesen.

Zu einer weiteren Probe des Ansatzes wird bei 293 K eine geringe Menge H_2O zugetropft. Das anschließend aufgenommene ^{19}F -NMR-Spektrum weist die Signale von 1,2,4,5- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}_2$ als Hauptprodukt der Reaktion auf.

Ein Teil des Reaktionsgemisches wird für mehrere Wochen auf Trockeneis gelagert. Die währenddessen durch Reaktion mit CO_2 gebildeten Kristalle von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})\text{CO}_2]$ werden röntgenstrukturanalytisch untersucht (Daten siehe Anhang B).

5.4.3.0 Umsetzungen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ mit Trimethyl(2,6-difluorphenyl)- und Tri(*iso*-propyl)(2,6-difluorphenyl)silan

R	$\text{R}_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ [g/mmol]	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ [g/mmol]	LM [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [h]	LM	Farbe
CH_3	0.2/2.15	0.21/2.2	10	233	8	Diglyme	gelblich
<i>i</i> -Pr	0.3/1.1	0.11/1.2	12	233 bis 353	24	Diglyme	farblos

Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$:

Bei Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 233 K färbt sich die Lösung gelblich. Während der Reaktionszeit von acht Stunden ist die Bildung eines weißen Feststoffes zu beobachten. Eine Probe der überstehenden Lösung wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum in Diglyme nach 8 Stunden (203 K, CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
-55.2196			
-71.9538			
-97.4100			$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$
-109.5670			1,3- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$
-112.4615			$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$

Die flüchtigen Komponenten einer Probe der Umsetzung werden im Vakuum bei 243 K abdestilliert. Der Rückstand - ein weißer Feststoff, der bei Temperaturerhöhung auf 293 K in einer Inertgasatmosphäre keine Anzeichen einer Zersetzung zeigt - wird auf seine Löslichkeit in CH_2Cl_2 , CCl_3H und C_6H_6 bei 233 K untersucht. Hierbei kommt es zu einer Schwarzfärbung der Substanz. Die ^{19}F -NMR-Spektren der Lösungen weisen eine Vielzahl von Signalen auf, die nicht zuzuordnen sind. Zu einer weiteren Probe der isolierten Substanz wird bei 203 K THF aufkondensiert, die Lösung/Suspension wird ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch bei 203 K untersucht:

^{19}F -NMR-Spektrum des in THF aufgenommenen Feststoffes (203 K, CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Integral	Zuordnung
-73.2	s, b	1	F-Si: $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{F})]^-$
-109.9	m	2.18	2,6-F: $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{F})]^-$

^{29}Si -NMR-Spektrum des in THF aufgenommenen Feststoffes (203 K, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Zuordnung
-24.6	m, b	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{F})]^-$

In nichtstöchiometrischer Umsetzung wird zu der THF-Lösung des Feststoffes XeF_2 bei 203 K zugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird die Probe ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Signale der Edukte liegen unverändert nebeneinander vor. Bei Erwärmen auf 243 K färbt sich das Reaktionsgemisch schwarz.

Umsetzung mit (*i*-Pr)₃Si(2,6-F₂C₆H₃):

[(CH₃)₄N]F wird in einer Inertgasbox (H₂O < 0.5 ppm, O₂ < 1 ppm) in einem Schlenk-Rohr eingewogen. Diglyme wird bei Raumtemperatur an einer Vakuumlinie aufkondensiert und [(CH₃)₄N]F bei 293 K möglichst vollständig unter Rühren gelöst. Die Lösung wird bei 78 K eingefroren, dann wird im Argon-Gegenstrom das Silan, gelöst in 0.5 ml Diglyme, langsam zugetropft. Nach Erhöhung der Temperatur auf 233 K wird nach einer Stunde eine Probe der farblosen Lösung ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Es wird nur die Resonanz des Silans detektiert. Daher wird die Probe auf 353 K erwärmt und nach 24 Stunden bei dieser Temperatur erneut ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht, ohne daß Anzeichen einer Reaktion gefunden werden.

5.4.4.0 Umsetzungen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ mit Trimethylphenylsilan und Tri(*iso*-propyl)phenylsilan

R	$\text{R}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ [g/mmol]	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ [g/mmol]	LM [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [h]	LM	Farbe
CH_3	0.25/1.66	0.15/1.66	10	195 bis 353	24	Diglyme	farblos
<i>i</i> -Pr	0.25/1.1	0.11/1.2	8	195 bis 353	24	Diglyme	farblos

Zusammenfassend wird die experimentelle Vorgehensweise und Beobachtungen für beide untersuchten Silane beschrieben:

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ wird in einer Inertgasbox ($\text{H}_2\text{O} < 0.5$ ppm, $\text{O}_2 < 1$ ppm) in einem Schlenk-Rohr eingewogen. Diglyme wird bei Raumtemperatur an einer Vakuumlinie aufkondensiert und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ bei 293 K möglichst vollständig unter Rühren gelöst. Die Lösung wird bei 78 K eingefroren, dann wird im Argon-Gegenstrom das Silan, gelöst in 0.5 ml Diglyme, langsam zugetropft. Nach Erhöhung der Temperatur auf 233 K wird nach einer Stunde eine Probe der farblosen Lösung ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Es wird nur die Resonanz des Silans detektiert. Daher wird die Probe auf 353 K erwärmt und nach 24 Stunden bei dieser Temperatur erneut ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht, ohne daß Anzeichen einer Reaktion gefunden werden.

5.5.0.0 Reaktionen von Arylxenonkationen mit Halogeniden

5.5.1.0 Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid

Ansatz Nr.	$[(2,6-F_2C_6H_3)Xe][BF_4]$ [g/mmol]	$[(CH_3)_4N]F$ [g/mmol]	LM [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit
1	0.2/0.6	0.06/0.6	PN 8	195	72 h
2	0.45/1.36	0.12/1.3	CD_2Cl_2 15	195	30 min

Ansatz 1:

$[(CH_3)_4N]F$ wird in 8 ml Propionitril bei 195 K gelöst/suspendiert, anschließend wird $[(2,6-F_2C_6H_3)Xe][BF_4]$ im Argon-Gegenstrom zugegeben. Nach einer Stunde, währenddessen das Reaktionsgemisch gerührt wird, wird eine Probe der farblosen Lösung ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Es werden nur die Signale von $[(2,6-F_2C_6H_3)Xe][BF_4]$ detektiert. Die Temperatur wird auf 295 K erhöht und jeweils eine Probe der Umsetzung nach 1, 6 und 72 Stunden ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Es wird die Bildung von 1,3- $F_2C_6H_4$ neben weiteren aromatischen Fluorierungsprodukten, die nicht weiter charakterisiert werden, beobachtet. Hinweis auf die Bildung von $(2,6-F_2C_6H_3)XeF$ wird in keinem Fall erhalten.

Ansatz 2:

In 15 ml perdeuteriertem Dichlormethan werden 0.45g (1.36 mmol) [(2,6-F₂C₆H₃)Xe][BF₄] in einem Schlenk-Rohr bei 195 K suspendiert. Zu dem Reaktionsgemisch werden 0.12 g (1.30 mmol) [(CH₃)₄N]F zugegeben. Nach 30minütigem Rühren wird das Reaktionsgemisch über eine auf 197 K gekühlte Fritte filtriert. 3 ml der farblosen Lösung werden NMR-spektroskopisch untersucht (Ausbeute an (2,6-F₂C₆H₃)XeF: theoretisch 0.375g (1.36 mmol), indirekt bestimmt: 0.343 g (1.30 mmol)). Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet und gewogen (0.21g, 96%), in D₂O und perdeuteriertem Aceton gelöste Proben werden ¹H- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Dadurch, daß [(CH₃)₄N]F in geringem Unterschuß eingesetzt und [(2,6-F₂C₆H₃)Xe][BF₄] aufgrund seiner Unlöslichkeit in Dichlormethan abfiltriert wird, wird vermieden, daß in der Lösung überschüssiges Fluorid vorhanden ist.

¹⁹F-NMR-Spektrum, Rückstand in (CD₃)₂CO, 293 K (CCl₃F int.)

δ [ppm]	Mult.	Integral	Zuordnung
- 110.6	m	4.6	1,3-F ₂ C ₆ H ₄
- 115.1	m	0.4	
- 136.1	m	0.8	
- 149.1	s	3.6	
- 150.2	s	6.1	[BF ₄] ⁻
- 186.3	s	2	HF

Nach Zugabe von [(CH₃)₄N][BF₄] nimmt die Intensität des Signals bei - 150.2 ppm zu.

^1H -NMR-Spektrum, Rückstand in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 293 K ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Zuordnung
3.4	s	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{BF}_4]$
7.1	m	$\text{H}_{3,5}$: 1,3- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$
7.5	m	H_4 : 1,3- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$

Eine Probe wird bei 195 K über einen Zeitraum von mehreren Wochen regelmäßig ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht, ohne daß dabei Anzeichen einer Zersetzung beobachtet werden. Bei 273 K wird innerhalb von 12 Stunden vollständige Zersetzung zu 1,3- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$ festgestellt. Eine weitere Probe von in CH_2Cl_2 gelöstem $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$, bei der das Lösungsmittel ca. 1% H_2O aufweist, wird nach einem Zeitraum von 2 Wochen bei 195 K ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht:

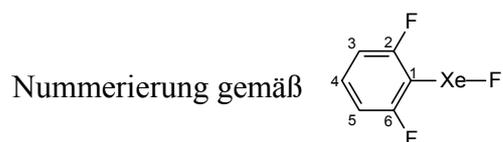
^{19}F -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , ca. 1% H_2O , 2 Wochen bei 195 K, Messtemperatur 203 K (CCl_3F ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Integral	Zuordnung
- 8.4	d,t	$^4J_{\text{F}^{19}\text{F}^{19}} = 11.9 \text{ Hz}$ $^1J_{\text{F}^{19}\text{Xe}^{129}} = 3673 \text{ Hz}$	0.98	$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$
- 94.8	m	$^3J_{\text{F}^{19}\text{Xe}^{129}} = 67.3 \text{ Hz}$	0.5	$[(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}]^+[\text{HF}_2]^-$
- 100.6	m	$^3J_{\text{F}^{19}\text{Xe}^{129}} = 69.9 \text{ Hz}$	2	$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$
- 146.8	d	$^1J_{\text{F}^{19}\text{H}^1} = 120.7 \text{ Hz}$	0.4	$[(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}]^+[\text{HF}_2]^-$

Durch Abdestillieren des Lösungsmittels bei 233 K im Vakuum wird $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ als weißer Feststoff erhalten, der ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch untersucht wird.

Vorsicht: Bei Temperaturen über 273 K findet z. T. heftige Zersetzung der Verbindung statt. Eine Probe der Feststoffes wird in einer Argon-Atmosphäre auf 293 K erwärmt. Erst nach 8 Stunden kann $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ ^{19}F -NMR-spektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden.

5.5.1.1 NMR-Spektren von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid



^1H -NMR-Spektrum, CD_2Cl_2 , 203 K ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Integral	Zuordnung
7.1	t	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^3} = 7.1 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{H}^1\text{F}^2} = 6.9 \text{ Hz}$	2	$\text{H}_{3,5}$
7.55	m	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^4} = 7.1 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{H}^1\text{F}^6} = 5.8 \text{ Hz}$	1	H_4

^{19}F -NMR-Spektrum, CD_2Cl_2 , 203 K (CCl_3F ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Integral	Zuordnung
- 8.4	d,t	$^4J_{\text{F}^{19}\text{F}^{19}} = 11.9$ Hz $^1J_{\text{F}^{19}\text{Xe}^{129}} = 3673$ Hz	0.96	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeF
- 100.6	m	$^3J_{\text{F}^{19}\text{H}^1} = 6.9$ Hz $^4J_{\text{F}^{19}\text{H}^1} = 5.8$ Hz $^3J_{\text{F}^{19}\text{Xe}^{129}} = 69.9$ Hz	2	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeF

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum, CD_2Cl_2 , 203 K ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
90.0	m	$^1J_{\text{C}^{13}\text{Xe}^{129}} = 168.0$ Hz	C_1
113.4	d,d	$^1J_{\text{C}^{13}\text{H}^1} = 168$ Hz	$\text{C}_{3,5}$
134.8	d	$^1J_{\text{C}^{13}\text{H}^1} = 166.2$ Hz	C_4
159.0	d,m	$^2J_{\text{C}^{13}\text{H}^1} = 9.8$ Hz	$\text{C}_{2,6}$

^{129}Xe -NMR-Spektrum, CD_2Cl_2 , 203K (XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 2018	d,t	$^1J_{\text{Xe}^{129}\text{F}^{19}} = 3673 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{Xe}^{129}\text{F}^{19}} = 70 \text{ Hz}$	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeF

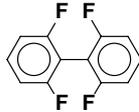
Zusätzlich wird ein HSQC($^{129}\text{Xe}/^{19}\text{F}$)-NMR-Spektrum, optimiert auf die $^3J_{\text{F}^{19}\text{Xe}^{129}}$ -Kopplung bei 203 K aufgenommen. Es tritt ein Crosspeak bei - 100.5 ppm (^{19}F)/- 2018 ppm (^{129}Xe) auf. Zu der Probe wird nach Abschluß der Messungen eine Spatelspitze $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ bei 203 K zugegeben, nach einer Stunde wird erneut ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Das Spektrum weist neben den oben angegebenen Signalen zusätzlich bei - 96.5 ppm die Resonanz von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ als breites Signal auf. Die Resonanz des terminalen Fluor-Atoms wird als breites Singulett mit einer Halbwertsbreite von ca. 100 Hz detektiert.

Zur Bestimmung der Zersetzungsrates wird eine weitere Probe von in CD_2Cl_2 gelöstem (2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeF auf 293 K erwärmt und nach zehn Minuten sowie nach 24 Stunden ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Die relativen integralen Signalintensitäten werden bezüglich der gleichen Referenzmenge von zugegebenem Trichlorfluormethan bestimmt:

^{19}F -NMR-Spektrum nach 10 min bei 293K, CD_2Cl_2 , Messtemperatur 203 K (CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Integral	Zuordnung
- 8.4	b		19	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeF
- 102.2	m	$^3J_{\text{F}^{19}\text{Xe}^{129}} = 70 \text{ Hz}$	40	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeF
- 109.3	m		1.6	1,3- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$

^{19}F -NMR-Spektrum nach 12 h bei 293K, CD_2Cl_2 , Messtemperatur 203 K (CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Integral	Zuordnung
- 100.3	b	20	F^-
	$\tau_{1/2} = 300$ Hz		
- 109.3	m	10.2	1,3- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$
- 112.8	m	2.5	
- 114.1	m	0.3	1,3- $\text{F}_2\text{ClC}_6\text{H}_3$
- 130.6	m	1.3	
- 134.3	m	1.6	
- 140.4	m	1.1	
- 143.4	m	1.3	
- 149.7	s	1.4	$[\text{BF}_4]^-$

Folgende Tabelle fasst die Ergebnisse zusammen:

T[K]/t[h]	$\int(\text{CFCl}_3)$	$\int(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$	
193	1	55	100%
293/0.17	1	40	72.7%
293/12	1	0	0

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der $^1\text{J}_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung, sowie der Linienbreite der ^{19}F -NMR-Resonanz des terminalen Fluor-Atoms, werden von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid in Dichlormethan ^{19}F -NMR-Spektren unter sukzessiver Erhöhung der Temperatur von 203 bis 293 K in 10 K-Schritten aufgenommen. Die Spektrenaquisition

dauerte pro Spektrum ca. 15 Minuten. Folgende Tabelle fasst die Ergebnisse der ^{19}F -NMR-Spektren zusammen:

T	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}}$	$\tau_{1/2}(\delta(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF})$	$\tau_{1/2}(\delta(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF})$
[K]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
203	3655	33	31
213	3666	28.9	34.6
223	3685	33.4	28.2
233	3700	37.4	36.3
243	3706	45.7	34.5
253	3716	46.8	21
263	3725	110	20

5.5.1.2 Massenspektren von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid

In Dichlormethan gelöstes (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid wird auf 195 K gekühlt und möglichst rasch mittels einer μl -Glasspritze in einen Gold-Tiegel unter einer Argon-Atmosphäre überführt.

Die Masse xenonhaltiger Fragmente wird mit dem Isotop ^{132}Xe (natürliche Häufigkeit 26.89 %) bestimmt und die rel. Peakintensität auf das Monoisotopenverhältnis mit dem Koeffizienten 100/26.89 umgerechnet.

Ionisationsenergie 20 eV, Aufnahmetemperatur 343 K

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
486	1	$[(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^+$
468	4	$[(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^+$
450	5	$[(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_2]^+$
374	20	$[(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^+$
356	64	$[(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^+$
338	84	$[(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)]^+$
307	5	
279	4	
244	78	$[(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}]^+$
226	100	$[(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2]^+$
148	62	
132	22	$[\text{Xe}]^+$
114	44	$[(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2)]^+$
44	6	$[\text{CO}_2]^+$
18	24	$[\text{H}_2\text{O}]^+$

Ionisationsenergie 20 eV, Aufnahmetemperatur 450 K

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
786	12	$[(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_5]^+$
768	4	$[(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_5(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)]^+$
710	22	$[(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^+$
692	42	$[(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^+$
674	80	$[(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_4]^+$
598	50	$[(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^+$
580	55	$[(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^+$
562	100	$[(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)]^+$
544	22	$[(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)]^+$
486	36	$[(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^+$
468	40	$[(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^+$
450	76	$[(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_2]^+$
432	20	$[(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)_2]^+$
374	8	$[(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^+$
356	16	$[(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^+$
338	42	$[(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2)]^+$
307	12	
281	8	
226	16	$[(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2]^+$
208	8	$[(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)]^+$
132	8	$[\text{Xe}]^+$
44	2	$[\text{CO}_2]^+$
18	12	$[\text{H}_2\text{O}]^+$

5.5.1.3 Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid

5.5.1.3.1 Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Wasser

(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF [g/mmol]	H ₂ O [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [min]
0.07/0.26	0.1/5.5	3	223 bis 293	30

In einem 10 mm NMR-Rohr werden bei 223 K 0.07 g (2,6-F₂C₆H₃)XeF in 3 ml CH₂Cl₂ mit 0.1 g H₂O vermischt. Die Reaktionslösung wird langsam auf 293 K erwärmt, währenddessen ist die Bildung von Gasblasen zu beobachten. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch bei 295 K untersucht:

¹⁹F-NMR-Spektrum nach 30 min, CH₂Cl₂, 293 K (CCl₃F int.)

δ [ppm]	Zuordnung
-109.8	1,3-F ₂ C ₆ H ₄
-178.3	HF

5.5.1.3.2 Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Quecksilber

(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF [g/mmol]	Hg [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [min]
0.07/0.26	0.1/0.5	3	253	30

In einem 10 mm NMR-Rohr werden bei 223 K 0.07 g (2,6-F₂C₆H₃)XeF in 3 ml CH₂Cl₂ mit 0.1 g Quecksilber vermischt. Die Temperatur der Reaktionslösung wird langsam erhöht. Bei 253 K ist anhand der Bildung von Gasblasen und einer Trübung der Lösung ein Einsetzen einer Reaktion zu beobachten. Nach 30 Minuten bei 253 K wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht:

¹⁹F-NMR-Spektrum nach 30 min, CH₂Cl₂, 233 K (CCl₃F int.)

δ [ppm]	Kopplungskonstante	Zuordnung
-91.6	³ J _{F¹⁹⁹Hg = 489 Hz}	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃) ₂ Hg ^[214]

5.5.1.3.3 Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Pentafluoriodbenzol

(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF [g/mmol]	IC ₆ F ₅ [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [min]
0.07/0.26	0.08/0.27	3	223 - 293	60

In einem 10 mm NMR-Rohr werden bei 223 K 0.07 g (2,6-F₂C₆H₃)XeF in 3 ml CH₂Cl₂ mit 0.08 g Iodpentafluorbenzol vermischt. Die Reaktionslösung wird über einen Zeitraum von 60 Minuten auf 293 K erwärmt. Währenddessen ist die Bildung von Gasblasen sowie Gelbfärbung der Lösung zu beobachten. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht:

¹⁹F-NMR-Spektrum nach 30 min, CH₂Cl₂, 213 K (CCl₃F int.)

δ [ppm]	Zuordnung
-92.5	1,3-F ₂ -2-I-C ₆ H ₃
-109.7	1,3-F ₂ C ₆ H ₄
-139.2	F _{2,6} : C ₆ F ₅ H
-154.0	F ₄ : C ₆ F ₅ H
-162.8	F _{3,5} : C ₆ F ₅ H

5.5.1.3.4 Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Kaliumbromid

(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF [g/mmol]	KBr [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [h]
0.07/0.26	0.08/0.27	3	233	24

In einem 10 mm NMR-Rohr werden bei 193 K 0.07 g (2,6-F₂C₆H₃)XeF in 2 ml CH₂Cl₂ mit einer auf 193 K gekühlten Suspension von KBr in 1 ml CH₂Cl₂ unter Rühren vermischt und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nach einer und 24 Stunden untersucht. Die Abnahme der Konzentration von (2,6-F₂C₆H₃)XeF wird nicht beobachtet, auch treten keine neuen Signale auf. Die Reaktionslösung wird langsam auf 293 K erwärmt, währenddessen ist die Bildung von Gasblasen zu beobachten. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wird erneut ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht, (2,6-F₂C₆H₃)XeF hat sich vollständig zu 1,3-Difluorbenzol zersetzt.

¹⁹F-NMR-Spektrum nach 30 min, CH₂Cl₂, 293 K (CCl₃F int.)

δ [ppm]	Zuordnung
-109.8	1,3-F ₂ C ₆ H ₄

5.5.2.0 Umsetzung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Silanen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{SiR}$

5.5.2.1 Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xonotrifluormethansulfonat

X	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF [g/mmol]	(CH ₃) ₃ SiX [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [min]
OSO ₂ CF ₃	0.08/0.3	0.06/0.3	3	223	15

(2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid, gelöst in Dichlormethan, wird in einem 10 mm NMR-Rohr mit 5 mm Innenlock (Aceton-d₆/CFCl₃) auf 203 K gekühlt. Zur Sicherstellung der Reinheit der Ausgangssubstanzen wird ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen. Im Anschluß daran wird die Lösung eingefroren. Im Argon-Gegenstrom wird mit einer inertisierten Spritze das Silan als Reinsubstanz langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig auf 223 K erwärmt, währenddessen werden die Reaktanden vermischt. Sofort im Anschluß wird die Probe ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht:

¹⁹F-NMR-Spektrum, CH₂Cl₂, 203 K (CCl₃F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 78.5	s		(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeOSO ₂ CF ₃
-100.1	m	³ J _{F¹²⁹Xe} = 54 Hz	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeOSO ₂ CF ₃
- 157.8	dez	³ J _{F¹H} = 7.4 Hz ¹ J _{F²⁹Si} = 273 Hz	(CH ₃) ₃ SiF

5.5.2.2 Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenontrifluoracetat

X	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF [g/mmol]	(CH ₃) ₃ SiX [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [min]
OCOCF ₃	0.08/0.3	0.05/0.3	3	223	15

(2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid, gelöst in Dichlormethan, wird in einem 10 mm NMR-Rohr mit 5 mm Innenlock (Aceton-d₆/CFCl₃) auf 203 K gekühlt. Zur Sicherstellung der Reinheit der Ausgangssubstanzen wird ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen. Im Anschluß daran wird die Lösung eingefroren. Im Argon-Gegenstrom wird mit einer inertisierten Spritze das Silan als Reinsubstanz langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig auf 223 K erwärmt, währenddessen werden die Reaktanden vermischt. Nach einer 15 minütigen Reaktionszeit wird die Probe ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht:

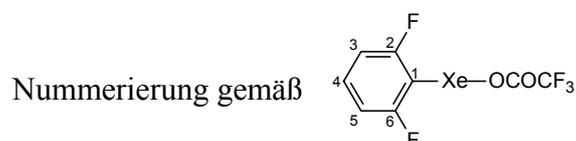
¹⁹F-NMR-Spektrum nach 15 Minuten, CH₂Cl₂, 203 K (CCl₃F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 74.5	s		(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeOCOCF ₃
- 74.9	s		HOCOCF ₃
- 75.2	s		(CH ₃) ₃ SiOCOCF ₃
- 101.4	t	³ J _{F¹²⁹Xe} = 68 Hz	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeOCOCF ₃
- 157.8	dez	³ J _{F¹H} = 7.4 Hz ¹ J _{F²⁹Si} = 273 Hz	(CH ₃) ₃ SiF

Im Anschluß daran werden die flüchtigen Bestandteile der Probe bei 223 K im Vakuum abdestilliert. Zurück bleibt ein weißer Feststoff, der in Dichlormethan aufgenommen wird. Die Probe wird ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch untersucht.

Nach Beendigung der Messungen wird die Lösung auf 293 K erwärmt und nach zwölf Stunden erneut ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

NMR-Daten von (2,6-Difluorphenyl)xenontrifluoracetat:



^1H -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 223 K ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Integral	Zuordnung
6.2	m		2	$\text{H}_{3,5}$
6.7	m		1	H_4

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 223 K ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
91.6	m	$^1J_{^{13}\text{C}^{129}\text{Xe}} = 154.0$ Hz	C_1
112.3	d,m	$^1J_{^{13}\text{C}^1\text{H}} = 168.5$ Hz	$\text{C}_{3,5}$
116.9	s		$[\text{OCOCF}_3]^-$
137.3	d	$^1J_{^{13}\text{C}^1\text{H}} = 166.8$ Hz	C_4
157.0	d	$^2J_{^{13}\text{C}^1\text{H}} = 9.8$ Hz	$\text{C}_{2,6}$
159.7	s		$[\text{OCOCF}_3]^-$

^{19}F -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 203 K (CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 74.5	s		$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeOCOCF}_3$
- 101.4	t	${}^3J_{\text{F}^1\text{H}} = 5.9 \text{ Hz}$ ${}^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 68 \text{ Hz}$ ${}^1J_{\text{F}^{13}\text{C}} = 253 \text{ Hz}$	$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeOCOCF}_3$

^{19}F -NMR-Spektrum nach 12 Stunden bei 293 K, CH_2Cl_2 , Messtemperatur 203 K (CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 74.5	s		$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeOCOCF}_3$
- 74.6	s		HOCOCF_3
- 75.7	s		$1,3\text{-F}_2\text{-2-(CO}_2\text{CF}_3\text{)C}_6\text{H}_3$ ^[a]
- 101.4	t		$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeOCOCF}_3$
- 113.4	m		$1,3\text{-F}_2\text{-2-(CO}_2\text{CF}_3\text{)C}_6\text{H}_3$ ^[a]

^[a] angenommen

Die integralen Signalintensitäten wurden bezüglich der gleichen Referenzmenge Trichlorfluormethan bestimmt. Folgende Tabelle fasst die Ergebnisse zusammen:

T[K]/t	I(CFCl ₃)	I((2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeOCOFC ₃)	
193/15 min	1	32	100%
293/12 h	1	13.4	41.8%

¹²⁹Xe-NMR-Spektrum, CH₂Cl₂, 203K (XeF₂ ext.)

δ [ppm]	Mult.		Zuordnung
- 2145	t	³ J _{F¹²⁹Xe} = 68 Hz	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeOCOFC ₃

5.5.2.3 Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonchlorid

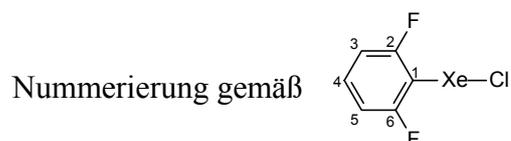
X	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF [g/mmol]	(CH ₃) ₃ SiX [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [min]
Cl	0.07/0.26	0.03/0.28	3	203	10

(2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid, gelöst in Dichlormethan, wird in einem 10 mm NMR-Rohr mit 5 mm Innenlock (Aceton-d₆/CFCl₃) auf 203 K gekühlt. Zur Sicherstellung der Reinheit der Ausgangssubstanzen wird ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen. Im Anschluß daran wird die Lösung eingefroren. Im Argon-Gegenstrom wird mit einer inertisierten Spritze (CH₃)₃SiCl als Reinsubstanz langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig auf 203 K erwärmt, währenddessen werden die Reaktanden vermischt.

Durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei 243 K wird ein schwach gelber Feststoff erhalten. Die Substanz zersetzt sich an feuchter Luft spontan.

Der in CH₂Cl₂ aufgenommene Feststoff wird NMR-spektroskopisch untersucht:

NMR-Daten von (2,6-Difluorphenyl)xenonchlorid



¹H-NMR-Spektrum, CH₂Cl₂, 203 K ((CH₃)₄Si ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Integral	Zuordnung
0.15	d			(CH ₃) ₃ SiF
0.35	s			(CH ₃) ₃ SiCl
5.3				CHDCl ₂

7.17	t	${}^3J_{\text{H}^1\text{H}} = 7.1 \text{ Hz}$	2	H _{3,5}
7.6	m	J = 6.9 Hz	1	H ₄

${}^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 203 K ((CH_3)₄Si ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
2.3	q	${}^1J_{\text{C}^1\text{H}} = 120 \text{ Hz}$	(CH_3) ₃ SiF
5.3	q	${}^1J_{\text{C}^1\text{H}} = 120 \text{ Hz}$	(CH_3) ₃ SiCl
104.1	t	${}^2J_{\text{C}^1\text{H}} = 7 \text{ Hz}$ ${}^1J_{\text{C}^{129}\text{Xe}} = 205.0 \text{ Hz}$	C ₁
116.3	d,m	${}^1J_{\text{C}^1\text{H}} = 170 \text{ Hz}$	C _{3,5}
137.4	d	${}^1J_{\text{C}^1\text{H}} = 163 \text{ Hz}$	C ₄
159.5	d	${}^2J_{\text{C}^1\text{H}} = 12 \text{ Hz}$	C _{2,6}

${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 203 K (CCl_3F ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 103.6	t	${}^3J_{\text{F}^1\text{H}} = 5.8 \text{ Hz}$ ${}^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 79 \text{ Hz}$ ${}^1J_{\text{F}^{13}\text{C}} = 250 \text{ Hz}$	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeCl
- 158.3	dez		(CH_3) ₃ SiF

${}^{129}\text{Xe}$ -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 203K (XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 2250	t	${}^3J_{\text{Xe}^{129}\text{F}^{19}} = 79 \text{ Hz}$	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeCl

Die Probe wurde auf 293 K erwärmt und nach drei und acht Stunden ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Die relativen integralen Signalintensitäten wurden bezüglich der gleichen Referenzmenge Trichlorfluormethan bestimmt.

^{19}F -NMR-Spektrum nach 3h bei 293K, CH_2Cl_2 , (CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 103.5	t	$^3J_{\text{F}^1\text{H}} = 5.8 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 80 \text{ Hz}$	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeCl
- 113.8	m		1,3- F_2 -2-Cl C_6H_3 ^[213]
- 157.6	dez		(CH_3) ₃ SiF

^{19}F -NMR-Spektrum nach 8h bei 293K, CH_2Cl_2 , (CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 103.6	t	$^3J_{\text{F}^1\text{H}} = 5.8 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 80 \text{ Hz}$	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeCl
- 110.5	m		1,3- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ^[213]
- 113.8	m		1,3- F_2 -2-Cl C_6H_3 ^[213]
- 157.7	dez		(CH_3) ₃ SiF

Folgende Tabelle fasst die Ergebnisse zusammen:

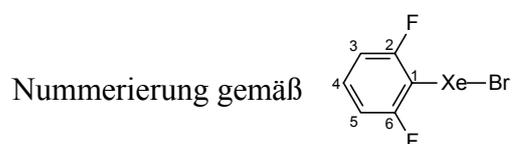
T[K]/t[h]	$\int(\text{CFCl}_3)$	$\int(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeCl}$	
193	1	33.7	100%
293/3	1	10	29.7%
293/8	1	2.2	6.5%

5.5.2.4 Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonbromid

X	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF [g/mmol]	(CH ₃) ₃ SiX [g/mmol]	CD ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [min]
Br	0.07/0.26	0.04/0.28	3	195	15

(2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid, gelöst in perdeutertem Dichlormethan, wird in einem 10 mm NMR-Rohr auf 203 K gekühlt. Zur Sicherstellung der Reinheit der Edukte wird zunächst ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen, das einzig die Signale von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid aufweist. Im Anschluß daran wird die Lösung eingefroren. Im Argon-Gegenstrom wird mit einer inertisierten Spritze das (CH₃)₃SiBr als Reinsubstanz langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig auf 195 K erwärmt, währenddessen werden die Reaktanden mithilfe eines Magnetrührers vermischt. Dabei tritt eine intensive Gelbfärbung des Reaktionsgemisches auf. Nach einer 15 minütigen Reaktionszeit wird die klare Lösung NMR-spektroskopisch untersucht:

NMR-Daten von (2,6-Difluorphenyl)xenonbromid



¹H-NMR-Spektrum, CD₂Cl₂, 193 K ((CH₃)₄Si ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Integral	Zuordnung
0.15	d	³ J _{H¹⁹F} = 7.4 Hz ¹ J _{H²⁹Si} = 126 Hz		(CH ₃) ₃ SiF

0.5	s		(CH ₃) ₃ SiBr
5.3			CHDCl ₂
7.12	m	2	H _{3,5}
7.6	m	1	H ₄

¹³C-NMR-Spektrum, CD₂Cl₂, 193 K ((CH₃)₄Si ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
0.2	q,d	¹ J _{C¹H} = 119 Hz ² J _{C¹⁹F} = 14 Hz	(CH ₃) ₃ SiF
4.0	q	¹ J _{C¹H} = 121 Hz	(CH ₃) ₃ SiBr
103.7	t,t	² J _{C¹⁹F} = 30.1 Hz ³ J _{C¹H} = 7.6 Hz ¹ J _{C¹²⁹Xe} = 261 Hz	C ₁
114.2	d,m	¹ J _{C¹H} = 170 Hz	C _{3,5}
134.9	d,t	¹ J _{C¹H} = 167 Hz ³ J _{C¹⁹F} = 8.7 Hz	C ₄
157.3	d,m	¹ J _{C¹⁹F} = 250 Hz	C _{2,6}

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum, CD_2Cl_2 , 193 K ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
0.2	q	$^1J_{\text{C}^1\text{H}} = 120$ Hz	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$
4.0	q	$^1J_{\text{C}^1\text{H}} = 121$ Hz	$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$
103.7	t	$^3J_{\text{C}^1\text{H}} = 7$ Hz $^1J_{\text{C}^{129}\text{Xe}} = 261$ Hz	C_1
114.2	d	$^1J_{\text{C}^1\text{H}} = 170$ Hz	$\text{C}_{3,5}$
134.9	d	$^1J_{\text{C}^1\text{H}} = 167$ Hz	C_4
157.3	m		$\text{C}_{2,6}$

^{19}F -NMR-Spektrum, CD_2Cl_2 , 193 K (CCl_3F ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 104.4	t	$^3J_{\text{F}^1\text{H}} = 5.7$ Hz $^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 87$ Hz $^1J_{\text{F}^{13}\text{C}} = 249$ Hz	$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeBr}$
- 157.8	dez	$^3J_{\text{F}^1\text{H}} = 7.4$ Hz $^1J_{\text{F}^{29}\text{Si}} = 273$ Hz	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

^{129}Xe -NMR-Spektrum, CD_2Cl_2 , 193K (XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 2348.6	t	$^3J_{\text{Xe}^{129}\text{F}^{19}} = 87 \text{ Hz}$	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeBr

$^{129}\text{Xe}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum, CD_2Cl_2 , 193K (XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Zuordnung
- 2348.6	s	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeBr

Die Probe wird auf 253 K erwärmt; in Abständen von 5 Minuten werden ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen, in denen eine kontinuierliche Verringerung der Konzentration des (2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeBr beobachtet wird. Nach 30 Minuten ist die Zersetzung vollständig.

^{19}F -NMR-Spektrum nach 30 min bei 253K, CD_2Cl_2 (CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 105.8	m		1,3- F_2 -2- BrC_6H_3
- 110.4	m		1,3- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$
- 122.7	s		Signal weist ^{11}B -Satelliten auf
- 157.6	dez	$^3J_{\text{F}^{19}\text{H}^1} = 7.4 \text{ Hz}$ $^1J_{\text{F}^{19}\text{Si}^{29}} = 273 \text{ Hz}$	(CH_3) $_3\text{SiF}$

5.5.2.5 Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$

X	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF [g/mmol]	(CH ₃) ₃ SiX [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [min]
I	0.07/0.26	0.05/0.28	3	183	10

(2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid, gelöst in Dichlormethan, wird in einem 10 mm NMR-Rohr mit 5 mm Innenlock (Aceton-d₆/CFCl₃) auf 203 K gekühlt. Zur Sicherstellung der Reinheit der Ausgangssubstanzen wird bei dieser Temperatur ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen. Im Anschluß daran wird die Lösung eingefroren. Im Argon-Gegenstrom wird mit einer inertisierten Spritze das (CH₃)₃SiI als Reinsubstanz langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig auf 183 K erwärmt, währenddessen werden die Reaktanden vermischt. Nach Zutropfen des Silans verfärbt sich die Lösung gelb. Nach einer 10 minütigen Reaktionszeit wird die Probe NMR-spektroskopisch untersucht:

¹⁹F-NMR-Spektrum, CH₂Cl₂, 183 K (CCl₃F int.)

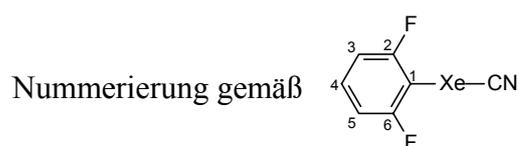
δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 92.1	t	³ J _{F¹⁹-H} = 6.4 Hz ¹ J _{F¹⁹-C¹³} = 249.7 Hz	1,3-F ₂ -2-IC ₆ H ₃ [213]
- 108.9	m		1,3-F ₂ C ₆ H ₄
- 156.5	dez	³ J _{F¹⁹-H} = 7.4 Hz ¹ J _{F¹⁹-Si²⁹} = 273 Hz	(CH ₃) ₃ SiF

5.5.2.6 Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenoncyanid

X	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF [g/mmol]	(CH ₃) ₃ SiX [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [min]
CN	0.05/0.2	0.02/0.22	3	203	15

(2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid, gelöst in Dichlormethan, wird in einem 10 mm NMR-Rohr mit 5 mm Innenlock (Aceton-d₆/CFCl₃) auf 203 K gekühlt. Zur Sicherstellung der Reinheit der Ausgangssubstanzen wird ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen. Im Anschluß daran wird die Lösung eingefroren. Im Argon-Gegenstrom wird mit einer inertisierten Spritze das (CH₃)₃SiCN als Reinsubstanz langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig auf 203 K erwärmt, währenddessen werden die Reaktanden vermischt. Nach einer 15 minütigen Reaktionszeit wird die farblose, klare Lösung NMR-spektroskopisch untersucht:

NMR-Daten von (2,6-Difluorphenyl)xenoncyanid



¹H-NMR-Spektrum, CH₂Cl₂, 203 K ((CH₃)₄Si ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Integral	Zuordnung
0.16	d	³ J _{H¹⁹F} = 7.3 Hz		(CH ₃) ₃ SiF
7.2	m		2	H _{3,5}
7.7	m		1	H ₄

^{19}F -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 203 K (CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 102.8	t	$^3J_{\text{F H}}^{19} = 6.2 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{F Xe}}^{19} = 80 \text{ Hz}$ $^1J_{\text{F C}}^{19} = 247 \text{ Hz}$	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeCN
- 156.5	dez	$^3J_{\text{F H}}^{19} = 7.4 \text{ Hz}$ $^1J_{\text{F Si}}^{19} = 273 \text{ Hz}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 203 K ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
1.4	q	$^1J_{\text{C H}}^{13} = 117 \text{ Hz}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$
96.3	m	$^1J_{\text{C Xe}}^{13} = 150 \text{ Hz}$	C_1
111.2	d,m	$^1J_{\text{C H}}^{13} = 161 \text{ Hz}$	$\text{C}_{3,5}$
127.4	b		(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeCN
130.7	d	$^1J_{\text{C H}}^{13} = 162 \text{ Hz}$	C_4
162.7	s		$\text{C}_{2,6}$

^{129}Xe -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 203K (XeF_2 ext.)

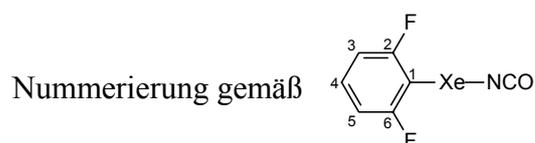
δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 2359.1	t	$^3J_{\text{Xe F}}^{129,19} = 80 \text{ Hz}$	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeCN

5.5.2.7 Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonisocyanat

X	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF [g/mmol]	(CH ₃) ₃ SiX [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [min]
NCO	0.07/0.26	0.03/0.28	3	195	15

(2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid, gelöst in Dichlormethan, wird in einem 10 mm NMR-Rohr mit 5 mm Innenlock (Aceton-d₆/CFCl₃) auf 203 K gekühlt. Zur Sicherstellung der Reinheit der Ausgangssubstanzen wird ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen. Im Anschluß daran wird die Lösung eingefroren. Im Argon-Gegenstrom wird mit einer inertisierten Spritze das (CH₃)₃SiNCO als Reinsubstanz langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig auf 195 K erwärmt, währenddessen werden die Reaktanden vermischt. Nach einer 15 minütigen Reaktionszeit wird die Probe NMR-spektroskopisch untersucht:

NMR-Daten von (2,6-Difluorphenyl)xenonisocyanat



¹H-NMR-Spektrum, CH₂Cl₂, 193 K ((CH₃)₄Si ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Integral	Zuordnung
- 0.01	s			(CH ₃) ₃ SiNCO
0.16	d	³ J _{H¹⁹F} = 7.4 Hz ¹ J _{H²⁹Si} = 126 Hz		(CH ₃) ₃ SiF
5.3				CHDCl ₂
7.15	m		2	H _{3,5}
7.6	m		1	H ₄

^{13}C -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 193 K ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
0.1	q,d	$^1J_{\text{C}_1\text{H}} = 119$ Hz $^2J_{\text{C}_1\text{F}} = 15$ Hz	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$
96	b	$\tau_{1/2} = 120$ Hz	C_1
114.2	d,m	$^1J_{\text{C}_1\text{H}} = 169$ Hz	$\text{C}_{3,5}$
131.3	s		$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeNCO}$
134.9	d,t	$^1J_{\text{C}_1\text{H}} = 165$ Hz $^3J_{\text{C}_1\text{F}} = 9$ Hz	C_4
157.3	d,m	$^1J_{\text{C}_1\text{F}} = 249$ Hz	$\text{C}_{2,6}$

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 193 K ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
0.0	q	$^1J_{\text{C}_1\text{H}} = 119$ Hz	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$
96	b	$^1J_{\text{C}_1^{129}\text{Xe}} \approx 150$ Hz ^[a] $\tau_{1/2} = 60$ Hz	C_1
114	d,m	$^1J_{\text{C}_1\text{H}} = 169$ Hz	$\text{C}_{3,5}$
131.3	s		$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeNCO}$
135.4	d	$^1J_{\text{C}_1\text{H}} = 166$ Hz	C_4
157.8	s		$\text{C}_{2,6}$

^[a] Die Kopplung wurde abgeschätzt; durch Kopplung mit dem ^{14}N -Kern der Isocyanat-Gruppe wird das Signal der $^{13}\text{C}_1$ -Resonanz stark verbreitert, die ^{129}Xe -Satelliten liegen im Fuß des Hauptsignals.

^{19}F -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 193 K (CCl_3F ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 9.3	b		(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeF
- 102.3	s (b) $\tau_{1/2} = 29$ Hz	$^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 68$ Hz	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeNCO
- 103.2	m		(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeF
- 157.8	dez	$^3J_{\text{F}^1\text{H}} = 7.4$ Hz $^1J_{\text{F}^{29}\text{Si}} = 273$ Hz	(CH_3) $_3$ SiF

^{129}Xe -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 193K (XeF_2 ext.)

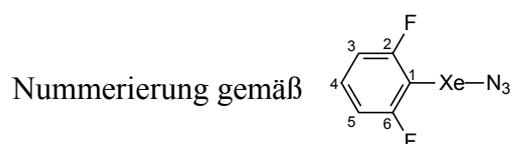
δ [ppm]	Mult.	Zuordnung
- 2109	m (b) $\tau_{1/2} \approx 560$ Hz	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeNCO

5.5.2.8 Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)xenonazid

X	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF [g/mmol]	(CH ₃) ₃ SiX [g/mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [min]
N ₃	0.07/0.26	0.04/0.3	3	183	5

(2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid, gelöst in Dichlormethan, wird in einem 10 mm NMR-Rohr mit 5 mm Innenlock (Aceton-d₆/CFCl₃) auf 203 K gekühlt. Zur Sicherstellung der Reinheit der Ausgangssubstanzen wird ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen. Im Anschluß daran wird die Lösung eingefroren. Im Argon-Gegenstrom wird mit einer inertisierten Spritze das (CH₃)₃SiN₃ als Reinsubstanz langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig auf 183 K erwärmt, währenddessen werden die Reaktanden vermischt. Nach einer 5 minütigen Reaktionszeit wird die Probe NMR-spektroskopisch untersucht:

NMR-Daten von (2,6-Difluorphenyl)xenonazid



¹⁹F-NMR-Spektrum, CH₂Cl₂, 193 K (CCl₃F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 9.3	b		(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF
- 102.1	t	³ J _{F¹H} = 6.1 Hz	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeN ₃
		³ J _{F¹²⁹Xe} = 82 Hz	

- 103.2	m		(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF
- 109.3	m		1,3-F ₂ C ₆ H ₄
- 122.3	m		1,3-F ₂ -2-(N ₃)C ₆ H ₃
- 156.8	dez	${}^3J_{\text{F}^1\text{H}} = 7.4 \text{ Hz}$ ${}^1J_{\text{F}^{29}\text{Si}} = 273 \text{ Hz}$	(CH ₃) ₃ SiF

¹²⁹Xe-NMR-Spektrum, CH₂Cl₂, 193K (XeF₂ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Zuordnung
- 2904		Xe ⁰

Im Anschluß wird erneut ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen:

¹⁹F-NMR-Spektrum, CH₂Cl₂, 193 K (CCl₃F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 109.3	m		1,3-F ₂ C ₆ H ₄
- 122.3	m		1,3-F ₂ -2-(N ₃)C ₆ H ₃
- 156.8	dez	${}^3J_{\text{F}^1\text{H}} = 7.4 \text{ Hz}$ ${}^1J_{\text{F}^{29}\text{Si}} = 273 \text{ Hz}$	(CH ₃) ₃ SiF

5.5.2.9 Darstellung von (Pentafluorphenyl)(2,6-difluorphenyl)xenon

Aus einer Vielzahl von Ansätzen werden drei exemplarisch beschrieben. Die im folgenden beschriebene Vorgehensweise erweist sich als diejenige, bei der am wenigsten Nebenprodukte entstehen. Das Auftreten einer Vielzahl von ^{19}F -NMR-Signalen in den Bereichen von -110 bis -111 ppm und -138 bis -140 ppm deutet auf die Bildung von teilfluorierten Benzolderivaten oder Cyclohexanen, sowie teilfluorierten Biphenylen hin.

Die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanden hat auf die Bildung der Produkte keinen Einfluß.

Ansatz	$[(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}][\text{BF}_4]$	$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$	CD_2Cl_2	Reaktions- temperatur	Reaktions- zeit
	[g/mmol]	[g/mmol]	[g/mmol]	[g/mmol]	[ml]	[K]	[min]
1 ^[a]	0.2/0.6	-	0.12/0.5	0.06/0.6	3	195	30
2 ^[b]	0.1/0.3	-	Überschuß	0.03/0.3	3	195	30
3 ^[c]	-	0.07/0.27	0.06/0.25	Kat.	3	195	30

Folgende NMR-Spektren ergeben aussagekräftige Datensätze: ^[a] ^{19}F -, ^{129}Xe -NMR-Spektren, ^[b] 2D- ^{13}C - ^{19}F -Korrelationen, ^[c] ^1H -, $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektren.

Ansatz 1/2:

$[(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}][\text{BF}_4]$ wird in perdeutერიertem Dichlormethan bei 195 K mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ innerhalb von 30 Minuten unter Rühren umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird über eine auf 197 K gekühlte Fritte filtriert; in dem farblosen Filtrat wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch bei 203 K die quantitative Bildung von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ nachgewiesen. Über eine mit Argon inertisierte Spritze wird im Argon-Gegenstrom bei 195 K 0.2 g (0.8 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ zu der Probe langsam zugetropft. Sowohl im anschließend bei 203 K, als auch im nach

10minütigem Erwärmen auf 293 K aufgenommenen ^{19}F -NMR-Spektrum liegen die Resonanzen der Edukte nebeneinander vor, die Bildung von 1,3-Difluorbenzol durch Zersetzung von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ wird beobachtet. Nach Zugabe einer katalytischen Menge $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ färbt sich das Reaktionsgemisch innerhalb von 30 Minuten gelblich, und Pentafluorphenyl-(2,6-difluorphenyl)xenon fällt als weißer Feststoff aus. Das Gemisch wird über eine auf 197 K gekühlte Fritte filtriert, Pentafluorphenyl-(2,6-difluorphenyl)xenon mit auf 195 K gekühltem Pentan gewaschen, bei 203 K in CD_2Cl_2 aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

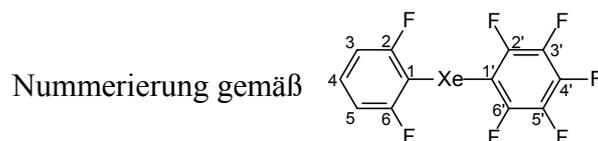
Ansatz 3:

$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ (Darstellung siehe Kap. 5.5.1.0) wird direkt eingesetzt, die experimentelle Vorgehensweise erfolgt analog Ansatz 1/2.

Alle Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

Vorsicht: Alle Versuche, den Feststoff in isolierter Form oder unter Lösungsmittel bei Temperaturen bis 77 K mit Glas-, Metall- oder Teflonspateln zu berühren, führten unter Zerstörung des Reaktionsgefäßes zu heftiger Explosion.

NMR-Daten von Pentafluorphenyl-(2,6-difluorphenyl)xenon



^{19}F -NMR-Spektrum, CD_2Cl_2 , 203 K (CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Integral	Zuordnung
- 7.3	t	${}^4J_{\text{F}_\text{F}}^{19,19} = 12 \text{ Hz}$ ${}^1J_{\text{F}_{\text{Xe}}}^{19,129} = 3657 \text{ Hz}$		$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$
- 92.8	s, b $\tau_{1/2} = 49 \text{ Hz}$		1.56	F^-
- 101.9	m	${}^3J_{\text{F}_\text{H}}^{19,1} = 6.9 \text{ Hz}$ ${}^3J_{\text{F}_{\text{Xe}}}^{19,129} = 70.5 \text{ Hz}$	2.76	$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$
- 105.3	t	${}^3J_{\text{F}_\text{H}}^{19,1} = 5.2 \text{ Hz}$ ${}^3J_{\text{F}_{\text{Xe}}}^{19,129} = 74.0 \text{ Hz}$	2.0	$\text{F}_{2,6}: (2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeC}_6\text{F}_5$
- 109.3	m		0.15	$1,3\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4$
- 127.7	m			$\text{F}_{2,6}: (\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$
- 129.5	m	${}^3J_{\text{F}_{\text{Xe}}}^{19,129} = 43.0 \text{ Hz}$	1.98	$\text{F}_{2',6'}: (2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeC}_6\text{F}_5$
- 137.6	m		0.50	$\text{F}_{2,6}: \text{C}_6\text{F}_5\text{H}$
- 152.5	m			$\text{F}_4: (\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$
- 152.8	m		0.25	$\text{F}_4: \text{C}_6\text{F}_5\text{H}$
- 154.0	m		0.97	$\text{F}_{4'}: (2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeC}_6\text{F}_5$
- 156.8	dez	${}^3J_{\text{F}_\text{H}}^{19,1} = 7.4 \text{ Hz}$ ${}^1J_{\text{F}_{\text{Si}}}^{19,29} = 273 \text{ Hz}$		$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$
- 157.6	m		1.96	$\text{F}_{3',5'}: (2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeC}_6\text{F}_5$
- 160.5	m			$\text{F}_{3,5}: (\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$
- 160.9	m		0.5	$\text{F}_{3,5}: \text{C}_6\text{F}_5\text{H}$

Zusätzlich treten zahlreiche Signale in den Bereichen -110 bis -113 ppm und -138 bis -140 ppm auf.

^{129}Xe -NMR-Spektrum, CD_2Cl_2 , 203K (XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 2018	d,t	$^1J_{\text{Xe F}}^{129, 19} = 3665 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{Xe F}}^{129, 19} = 70.3 \text{ Hz}$	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeF
- 2312	m	$^3J_{\text{Xe F}}^{129, 19} \approx 70 \text{ Hz}, 40 \text{ Hz}^{[a]}$	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeC $_6$ F $_5$

[a] Das Signal erscheint in erster Näherung als Überlagerung von zwei Triplets, aus denen sich die beiden Kopplungen in erster Näherung ableiten lassen.

^1H -NMR-Spektrum, CD_2Cl_2 , 203 K ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Integral	Zuordnung
- 0.01	s			$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$
0.17	d	$J_{\text{H F}}^{1, 19} = 7.4 \text{ Hz}$		$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$
6.9	m		2	H $_{3,5}$
7.3	m		1	H $_4$

Zur Ermittlung der vollständigen ^{13}C -NMR-Daten von Pentafluorphenyl-(2,6-Difluorphenyl)xenon werden sowohl $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -entkoppelte als auch 2D- ^{13}C - ^{19}F -korrelierte Spektren aufgenommen (siehe Kap. 2.5.2.9). In folgender Tabelle wird die Zusammenstellung der ^{13}C -NMR-Daten angegeben.

^{13}C -NMR-Daten von Pentafluorphenyl-(2,6-Difluorphenyl)xenon, CD_2Cl_2 , 203 K ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung	T [K]	Ansatz
112.2	m	$^1J_{\text{C}_1\text{H}} = 166$ Hz	$\text{C}_{3,5}$	193	2
125.4	m	$^1J_{\text{C}^{129}\text{Xe}} = 530$ Hz ^[a]	$\text{C}_{1'}$	203	3
126.5	m	$^1J_{\text{C}^{129}\text{Xe}} = 105$ Hz ^[a] $^2J_{\text{C}^{19}\text{F}} = 45$ Hz	C_1	203	3
131.6	m	$^1J_{\text{C}_1\text{H}} = 164$ Hz $^2J_{\text{C}_1\text{H}} = 9$ Hz	C_4	193	2
136.5	m	$^1J_{\text{C}^{19}\text{F}} = -279$ Hz	$\text{C}_{3',5'}$	193	2
140.1	m		$\text{C}_{4'}$	193	2
143.8	m	$^2J_{\text{C}(1)^{129}\text{Xe}} = 29.4$ Hz $^1J_{\text{C}^{19}\text{F}} = -225$ Hz	$\text{C}_{2',6'}$	193	2
160.2	m	$^1J_{\text{C}^{19}\text{F}} = -241$ Hz $^2J_{\text{C}_1\text{H}} = 14$ Hz	$\text{C}_{2,6}$ ^[b]	193	2

^[a] ± 5 Hz

^[b] Es tritt eine Korrelation mit C_1 auf.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum, optimiert auf $^1J_{\text{C}^{19}\text{F}} = 240\text{Hz}$, CD_2Cl_2 , 203 K ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
0.0	q	$^1J_{\text{C}^1\text{H}} = 119\text{ Hz}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$
0.3			$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$
101.4	d,m	$^1J_{\text{C}^1\text{H}} = 170\text{ Hz}$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$: C_1
112.2	d,m	$^1J_{\text{C}^1\text{H}} = 166\text{ Hz}$	$\text{C}_{3,5}$
125.4	m	$^1J_{\text{C}^{129}\text{Xe}} = 530\text{ Hz}^{[a]}$	$\text{C}_1^{[a]}$
126.5	m	$^1J_{\text{C}^{129}\text{Xe}} = 105\text{ Hz}^{[a]}$ $^2J_{\text{C}^{19}\text{F}} = 45\text{ Hz}$	$\text{C}_1^{[a]}$
131.6	m	$^1J_{\text{C}^1\text{H}} = 164\text{ Hz}$ $^2J_{\text{C}^1\text{H}} = 9\text{ Hz}$	C_4
136.5	m	$^1J_{\text{C}^{19}\text{F}} = -279\text{ Hz}$	$\text{C}_{3',5'}$
137.5	m		$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$: $\text{C}_{3,5}$
138.9	m		
140.1	m		$\text{C}_{4'}$
141.5	m		$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$: C_4
143.8	m	$^2J_{\text{C}(1)^{129}\text{Xe}} = 29.4\text{ Hz}$ $^1J_{\text{C}^{19}\text{F}} = -225\text{ Hz}$	$\text{C}_{2',6'}$
144.5	m		
146.1	m		$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$: $\text{C}_{2,6}$
158.6	m		
160.2	m	$^1J_{\text{C}^{19}\text{F}} = -241\text{ Hz}$ $^2J_{\text{C}^1\text{H}} = 14\text{ Hz}$	$\text{C}_{2,6}$
162.7			
164.1	t	$J = 27\text{ Hz}$	

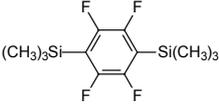
^[a] die Zuordnung war erst nach Auswertung der Crosspeaks der 2D- ^{13}C - ^{19}F -Korrelation möglich.

Zu einer Lösung von (Pentafluorphenyl)(2,6-difluorphenyl)xenon in Dichlormethan wird bei 223 K eine nicht-stöchiometrische Menge $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ zugegeben. Nach 30 Minuten wird die Probe ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht:

^{19}F -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 223 K (CCl_3F int.)

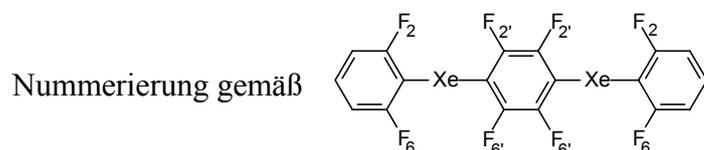
δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 78.5	s		$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeOSO}_2\text{CF}_3$
-100.1	m	$^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 54 \text{ Hz}$	$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeOSO}_2\text{CF}_3$
- 127.7	m		$\text{F}_{2,6}:(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$
- 152.5	m		$\text{F}_4:(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$
- 160.5	m		$\text{F}_{3,5}:(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$

5.5.2.10 Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol)

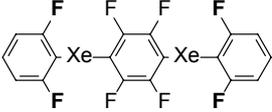
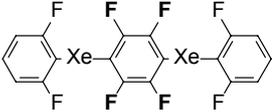
$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$		$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$	CH_2Cl_2	Reaktionstemperatur	Reaktionszeit
[g/mmol]	[g/mmol]	[g/mmol]	[ml]	[K]	[min]
0.2/0.76	0.09/0.3	0.1/1.07	10	195	120

Zu einer Lösung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid in CH_2Cl_2 wird $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ zugegeben, das Reaktionsgemisch wird bei 233 K unter Rühren für eine Stunde suspendiert. 1,4-Bis(2,6-Difluorphenyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) wird in CH_2Cl_2 gelöst, die Lösung wird auf 195 K abgekühlt und langsam unter Rühren zu dem Reaktionsgemisch bei 195 K zugetropft. Es tritt eine Rotfärbung ein, innerhalb von 20 Minuten entfärbt sich das Reaktionsgemisch, und das

Ausfallen eines Feststoffes ist zu beobachten. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wird der Feststoff absetzen gelassen, die überstehende Lösung in ein vorgekühltes 10 mm NMR-Rohr pipettiert und ^{19}F - sowie ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch bei 223 K untersucht.



^{19}F -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 223 K (CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 7.3	t	$^1J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 3657 \text{ Hz}$	$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$
- 101.6			$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$
- 105.1	t	$^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 69 \text{ Hz}$	$\text{F}_{2,6}$ 
- 109.3	m		$1,3\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4$
- 130.9	m		$\text{F}_{2,6'}$ 
- 131.0	m		
- 132.0	m		
- 136.7	m		
- 138.4	m		
- 138.9	m		$1,2,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2$
-146.7	d		$[\text{HF}_2]^-$
-161.2	dez		$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

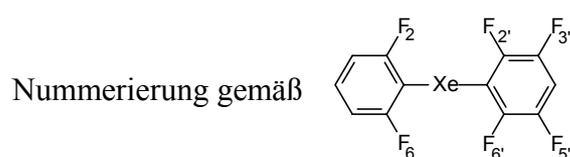
^{129}Xe -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 223K (XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 2018	d,t	$^1J_{\text{Xe F}}^{129} = 3673$ Hz $^3J_{\text{Xe F}}^{129} = 70$ Hz	$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$
- 2308	m	$^3J_{\text{F Xe}}^{19} = 69$ Hz	

5.5.2.11 Darstellung von (2,3,5,6-Tetrafluorphenyl)(2,6-difluorphenyl)xenon

(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF	(CH ₃) ₃ Si(2,3,5,6-F ₄ C ₆ H)	[(CH ₃) ₄ N]F	CH ₂ Cl ₂	Reaktionstemperatur	Reaktionszeit
[g/mmol]	[g/mmol]		[ml]	[K]	[min]
0.07/0.26	0.06/0.26	Kat.	3	203	60

Zu einer Lösung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid in CH₂Cl₂ wird [(CH₃)₄N]F zugegeben, das Reaktionsgemisch wird bei 233 K unter Rühren für eine Stunde suspendiert. Zur Sicherstellung der Reinheit der Ausgangssubstanzen wird ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen. Im Anschluß daran wird die Lösung eingefroren. Im Argon-Gegenstrom wird mit einer inertisierten Spritze (CH₃)₃Si(2,3,5,6-F₄C₆H) als Reinsubstanz langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf 203 K erwärmt, währenddessen werden die Reaktanden vermischt. Nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten wird das Reaktionsgemisch in ein vorgekühltes 10 mm NMR-Rohr mit 5 mm Innenlock (Aceton-d₆/CFCl₃) pipettiert und ¹⁹F- sowie ¹²⁹Xe-NMR-spektroskopisch bei 203 K untersucht.



¹⁹F-NMR-Spektrum, CH₂Cl₂, 203 K (CCl₃F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 102.6	m	³ J _{F¹²⁹Xe} = 80 Hz	F _{2,6} : (2,3,5,6-F ₄ C ₆ H)Xe(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)
- 128.1	m	³ J _{F¹²⁹Xe} = 41 Hz	F _{2',6'} : (2,3,5,6-F ₄ C ₆ H)Xe(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)
- 130.8	m		F _{2,6} : (CH ₃) ₃ Si(2,3,5,6-F ₄ C ₆ H)
- 137.4	m		F _{3',5'} : (2,3,5,6-F ₄ C ₆ H)Xe(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)

- 138.7	m	1,2,4,5-F ₄ C ₆ H ₂
- 141.4	m	F _{3,5} : (CH ₃) ₃ Si(2,3,5,6-F ₄ C ₆ H)
- 156.4	dez	(CH ₃) ₃ SiF

¹²⁹Xe-NMR-Spektrum, CH₂Cl₂, 203K (XeF₂ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Zuordnung
- 2404	m	(2,3,5,6-F ₄ C ₆ H)Xe(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)

5.5.2.12 Darstellung von Bis(2,6-Difluorphenyl)xenon

Ansatz	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF [g/mmol]	(CH ₃) ₃ Si(2,6-F ₂ C ₆ H ₃) [g/mmol]	[(CH ₃) ₄ N]F [mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Reaktionszeit [h]
1	0.07/0.26	0.05/0.26	Kat.	3	195	48
2	0.07/0.26	0.05/0.26	Kat.	3	243	12

Ansatz 1:

In einem 10 mm NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid in CH₂Cl₂ im Argon-Gegenstrom [(CH₃)₄N]F gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 233 K unter Rühren für eine Stunde suspendiert, anschließend wird ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen, das ausschließlich die Signale der Edukte aufweist. Dann wird die Lösung eingefroren und im Argon-Gegenstrom mit einer inertisierten Spritze (CH₃)₃Si(2,6-F₂C₆H₃) als Reinsubstanz langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf 195 K erwärmt, währenddessen werden die Reaktanden vermischt. Dann wird die Probe mit einem 5 mm Innenlock (Aceton-d₆/CFCl₃) versehen und bei 195 K ¹⁹F-NMR-spektroskopisch über einen Zeitraum von 48 Stunden untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum nach 48 Stunden, CH₂Cl₂, 203 K (CCl₃F int.)

δ [ppm]	Mult.	Zuordnung
- 8.7	b	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF
- 99.6	m	(CH ₃) ₃ Si(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)
- 100.7	b	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF
- 109.3	m	1,3-F ₂ C ₆ H ₄

Ansatz 2:

Vorgehensweise analog Ansatz 1; das Reaktionsgemisch wird jedoch auf 243 K erwärmt und ^{19}F -NMR-spektroskopisch über einen Zeitraum von 12 Stunden untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 243 K (CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 8.7	b		$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$
- 99.6	m		$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$
- 100.7	b		$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$
- 102.3	m	${}^3J_{\text{F}^{19}\text{Xe}^{129}} = 35 \text{ Hz}$	$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Xe}$
- 109.3	m		$1,3\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4$
- 112.0	m		$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$
- 156.9	dez	${}^3J_{\text{F}^{19}\text{H}^1} = 7.4 \text{ Hz}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

^{129}Xe -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 243K (XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 2018	d,t	${}^1J_{\text{Xe}^{129}\text{F}^{19}} = 3673 \text{ Hz}$ ${}^3J_{\text{Xe}^{129}\text{F}^{19}} = 70.3 \text{ Hz}$	$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$
- 2268	m		$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Xe}$

5.5.2.13 Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit Trimethyltrifluormethylsilan

Ansatz Nr.	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF	(CH ₃) ₃ SiCF ₃	[(CH ₃) ₄ N]F	CH ₂ Cl ₂	Reaktionstemperatur	Reaktionszeit
	[g/mmol]	[g/mmol]		[ml]	[K]	[min]
1	0.07/0.26	0.05/0.35	-	3	203	30
2	0.07/0.26	0.05/0.35	0.03/0.35	3	195	10
3	0.07/0.26	0.05/0.35	Kat.	3	183	10

Ansatz 1:

In einem 10 mm Young-Hahn-NMR-Rohr mit 5 mm Innenlock (Aceton-d₆/CFCl₃) wird eine Lösung (2,6-F₂C₆H₃)XeF in CH₂Cl₂ vorgelegt und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch vermessen. Anschließend wird die Probe bei 75 K eingefroren und (CH₃)₃SiCF₃ im Vakuum aufkondensiert. Die gefrorene Probe wird im NMR-Gerät langsam auf 203 K erwärmt und sofort nach Erreichen der Temperatur (ca. 30 Minuten) ¹⁹F- sowie ¹²⁹Xe-NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum, CH₂Cl₂, 203 K (CCl₃F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Integral	Zuordnung
- 8.2	b			(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF
- 55.1	t		3	1,3-F ₂ -2-(CF ₃)C ₆ H ₃
- 65.6	s			(CH ₃) ₃ SiCF ₃
- 76.5	d			CF ₃ H

- 100.9	t	${}^3J_{F^{129}Xe} = 70 \text{ Hz}$		(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF
- 109.2	m		2	1,3-F ₂ -2-(CF ₃)C ₆ H ₃
- 156.9	dez			(CH ₃) ₃ SiF

¹²⁹Xe-NMR-Spektrum, CH₂Cl₂, 203 K (XeF₂ ext.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 2018	d,t	${}^1J_{Xe^{129}F^{19}} = 3673 \text{ Hz}$ ${}^3J_{Xe^{129}F^{19}} = 70.3 \text{ Hz}$	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃)XeF

Im Anschluß wird ein ¹⁹F,¹⁹F-COSY-NMR-Spektrum bei 183 K aufgenommen; es tritt ein Crosspeak bei - 55.1/- 109.2 ppm auf.

Nach Abschluß der Messung wird die Probe auf Raumtemperatur gebracht, währenddessen wird die Bildung von Gasblasen beobachtet. Nach 30 Minuten wird erneut ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht: (2,6-F₂C₆H₃)XeF wird nicht mehr nachgewiesen, die Signale bei - 55.1 und - 109.2 ppm treten weiterhin auf.

Ansatz 2:

In einem Schlenk-Rohr wird bei 195 K Tetramethylammoniumfluorid mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ in 2 ml CH_2Cl_2 umgesetzt. Nach 2 Stunden wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch die Bildung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\text{CH}_3)_3\text{SiF}(\text{CF}_3)]$ nachgewiesen; außerdem wird das Signal von CF_3H detektiert. Das Reaktionsgemisch wird mit einer gekühlten Pipette in ein 10 mm NMR-Rohr mit 5 mm Innenlock (Aceton- d_6/CFCl_3) umgefüllt, dazu wird eine Lösung $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ in 1 ml CH_2Cl_2 bei 195 K langsam zugetropft. Die Probe wird möglichst schnell in das Meßgerät überführt und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Das Spektrum entspricht dem von Ansatz 1.

Ansatz 3:

In einem 10 mm Young-Hahn-NMR-Rohr mit 5 mm Innenlock (Aceton- d_6/CFCl_3) wird eine Lösung $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ in CH_2Cl_2 vorgelegt und mit einer katalytischen Menge $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ versetzt. Nach 30 Minuten, währenddessen der Feststoff durch Rühren möglichst homogen suspendiert wird, wird das Reaktionsgemisch zur Sicherstellung der Reinheit der Ausgangssubstanzen ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Anschließend wird die Probe bei 75 K eingefroren und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ im Vakuum aufkondensiert. Die gefrorene Probe wird im Meßgerät langsam auf 183 K erwärmt und nach 5 und 10 Minuten ^{19}F - sowie ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum nach 5 Minuten, CH_2Cl_2 , 183 K (CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Integral	Zuordnung
- 8.2	b			(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeF
- 26.1	s			
	$\tau_{1/2} = 7 \text{ Hz}$			
- 55.1	t		3	1,3- F_2 -2-(CF_3) C_6H_3
- 65.6	s			(CH_3) $_3\text{SiCF}_3$
- 76.5	d			CF_3H
- 100.6	t	$^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 70 \text{ Hz}$		(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeF
- 101.9	t	$^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 78 \text{ Hz}$		
- 109.2	m		2	1,3- F_2 -2-(CF_3) C_6H_3
- 156.9	dez			(CH_3) $_3\text{SiF}$

^{19}F -NMR-Spektrum nach 10 Minuten, CH_2Cl_2 , 183 K (CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 8.2	b		(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeF
- 55.1	t		1,3- F_2 -2-(CF_3) C_6H_3
- 65.6	s		(CH_3) $_3\text{SiCF}_3$
- 76.5	d		CF_3H
- 100.6	t	$^3J_{\text{F}^{129}\text{Xe}} = 70 \text{ Hz}$	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeF
- 109.2	m		1,3- F_2 -2-(CF_3) C_6H_3
- 156.9	dez		(CH_3) $_3\text{SiF}$

5.5.3.0 Versuche zur Darstellung von (2,6-Difluorphenyl)phenylxanon

Ansatz	$F_3SiC_6H_5$	$(CH_3)_3SiC_6H_5$	$(2,6-F_2C_6H_3)XeF$	$[(CH_3)_4N]F$	CH_2Cl_2	Reaktions- temperatur	Reaktions- zeit
	[g/mmol]	[g/mmol]	[g/mmol]	[g/mmol]	[ml]	[K]	
1	-	0.15/1.0	0.3/0.1.0	kat.	10	195-253	12 h
2	0.25/1.54	-	0.2/0.76	0.28/3	10	195	20 min

Ansatz 1:

Zu einer Lösung von $(2,6-F_2C_6H_3)XeF$ in CH_2Cl_2 wird eine katalytische Menge $[(CH_3)_4N]F$ gegeben und bei 195 K für eine Stunde suspendiert. Anschließend wird in 0.5 ml CH_2Cl_2 gelöstes Silan auf 195 K gekühlt und langsam dem Reaktionsgemisch zugegeben. Es ist weder eine Farbänderung noch die Bildung eines Niederschlages zu beobachten. Nach ca. 30 Minuten wird eine Probe der Umsetzung ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Da keine Bildung von $(CH_3)_3SiF$ beobachtet wird, erfolgt eine vorsichtige Temperaturerhöhung in Schritten von 10 Kelvin bis auf 253 K, jeweils begleitet von der Aufnahme weiterer ^{19}F -NMR-Spektren. Auch nach einer Reaktionszeit von zwölf Stunden wird $(CH_3)_3SiF$ nicht nachgewiesen, nur die auf eine allmähliche Zersetzung des $(2,6-F_2C_6H_3)XeF$ hindeutende Bildung von $1,3-F_2C_6H_4$ wird beobachtet.

^{19}F -NMR-Spektrum nach 12 Stunden, CH_2Cl_2 , 253 K (CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 8.7	b		(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeF
- 100.7	b		(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeF
- 109.3	m		1,3- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$

Ansatz 2:

Bei 273 K wird $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ und $\text{F}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ in Dichlormethan unter Rühren umgesetzt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat (ca. 60 min). ^{19}F -NMR-spektroskopisch wird die Bildung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{F}_5\text{SiC}_6\text{H}_5]$ nachgewiesen.^[1]

Bei 195 K wird zu dem Reaktionsgemisch eine Lösung von (2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)XeF in CH_2Cl_2 langsam unter Rühren zugetropft. Nach 20 Minuten wird die Bildung eines weißen Niederschlages beobachtet. Die überstehende Lösung wird bei 195 K in ein 10 mm NMR-Rohr mit 5 mm Innenlock ($\text{Aceton-d}_6/\text{CFCl}_3$) pipettiert und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Untersuchung des Feststoffes ergibt keine Temperaturunbeständigkeit oder Zersetzlichkeit an feuchter Luft.

^{19}F -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 195 K (CCl_3F int.)

δ [ppm]	Mult.	Kopplungskonstante	Zuordnung
- 102.6	b		(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)Xe(C_6H_5)
- 110.8	m		1,3- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$
- 114.5			
- 132.5			
- 136.8		$^1J_{\text{F}^{19}\text{Si}^{29}} = 281 \text{ Hz}$	$\text{F}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$
- 140.6	b		
	$\tau_{1/2} = 144 \text{ Hz}$		

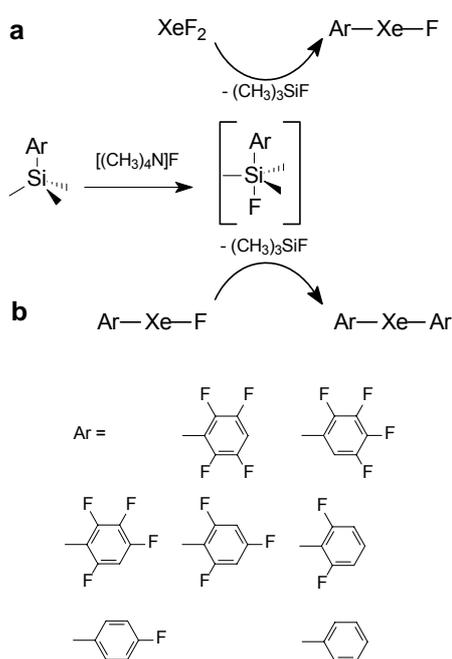
^{129}Xe -NMR-Spektrum, CH_2Cl_2 , 195K (XeF_2 ext.)

δ [ppm]	Mult.	Zuordnung
-2234	m	(2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$)Xe(C_6H_5)

6.0.0.0 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Ziel dieser Arbeit war es, experimentelle und theoretische Untersuchungen an Organo-Xenon(II)-Verbindungen durchzuführen.

Mit der röntgenographischen Charakterisierung von $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ auf Basis von Röntgenpulverdaten gelang erstmalig der direkte Nachweis einer Xenon-Verbindung mit zwei Xenon-Kohlenstoff-Bindungen. Bis(pentafluorphenyl)xenon kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/n$ mit annähernd linearer C-Xe-C-Einheit. Mit 239 bzw. 235 pm ergab sich die größte Xenon-Kohlenstoff-Bindungslänge aller bisher strukturell aufgeklärten Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen.



Schema 6.1

Mit dem Ziel der Darstellung neuer Xenon-Verbindungen vom Typ $\text{Xe}(\text{Ar})_2$, ArXeF und insbesondere einer Phenyl-Xenon-Verbindung wurde die Fluorid-katalysierte Reaktion von Xenondifluorid mit Trimethylarylsilanen untersucht (Schema 6.1). Auf diesem Weg gelang sowohl die Darstellung der Diaryl-Xenon-Verbindungen, als auch der entsprechenden Fluoride mit den Substituenten $(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$, $(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$, $(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$, $(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ und $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$, deren ^{129}Xe - und ^{19}F -NMR-Daten die Tabellen 6.1 und 6.2 zusammenfassen.

Die Untersuchungen zeigten, daß die Leistungsfähigkeit der Reaktion durch die mit abnehmendem Fluorierungsgrad des Aromaten einhergehende Deaktivierung des Silans limitiert wurde. Daher waren die 2,6-Difluorphenyl-Verbindungen auf diesem Weg nur schlecht, die Monofluor- und Phenyl-Xenon-Verbindungen nicht zugänglich.

Deshalb wurden weitere Arylierungsreagenzien, die auf Basis quantenmechanischen Berechnungen ausgewählt wurden, sowohl direkt, als auch in Gegenwart von Fluorid-Ionen mit Xenondifluorid umgesetzt. Dabei ergaben die Untersuchungen der Reaktionen mit $F_3SiC_6H_5$ erste NMR-spektroskopische Hinweise auf die Bildung einer neuen, nicht-fluorierten Xenon-Verbindung, deren Eigenschaften die Vermutung nahelegten, daß es sich dabei um $[(C_6H_5)Xe]^+$ handelte.

Bei Umsetzung von verschiedenen Trialkylarylsilanen mit $[(CH_3)_4N]F$ gelang der indirekte Nachweis von $[(CH_3)_4N][(CH_3)_3Si(F)(2,3,5,6-F_4C_6H)]$ als ein Vertreter der Trialkylarylsilicate, die als reaktive Intermediate der Arylierungs-Reaktionen nach Schema 6.1 postuliert werden.

Die Fluorid-katalysierte Reaktion von Xenondifluorid mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) führte zu Hinweisen auf die Bildung von Verbindungen mit $(Xe-C_6F_4-Xe)_n$ -Einheiten. Da aber bei den Reaktionen Produktgemische gebildet wurden, deren wechselnde Zusammensetzung nicht in ausreichendem Maße durch die Reaktionsparameter gesteuert werden konnten, gelang auf diesem Weg der Nachweis einer Xenon-Kohlenstoff-Verbindung mit mehreren Xenon-Atomen nicht.

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopischen Daten der Xenon-Verbindungen vom Typ $\text{Xe}(\text{Ar}_\text{F})_2$

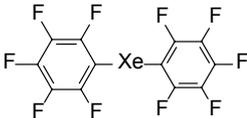
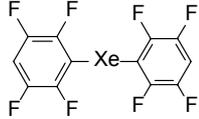
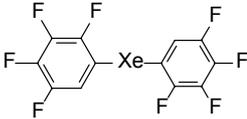
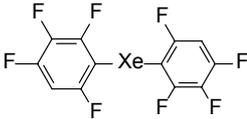
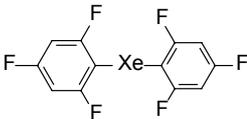
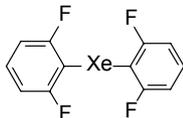
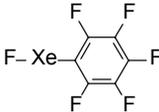
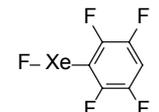
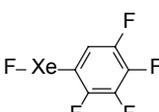
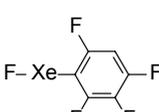
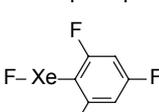
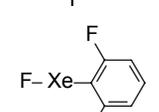
Verbindung	$\delta(^{129}\text{Xe})$ [ppm]	$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]	Kopplungen [Hz]	LM/T [K]	Lit.
	-2376	-131.4 (2,6-F) -158.4 (3,5-F) -153.4 (4-F)	$^3\text{J}(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 45$ $^4\text{J}(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 34.7$ $^5\text{J}(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 9.5$	$(\text{CD}_3)_2\text{CO} / 243$	[75, 95]
	-2380	-128.3 (2,6-F) -139.2 (3,5-F)	$^3\text{J}(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 42$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 213$	
	-2379	-131.2 (2-F) -138.0 (5-F) -152.3 (4-F) -161.3 (3-F)	$^3\text{J}(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 39$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 203$	
	-2374	-112.6 (6-F) -114.9 (4-F) -130.6 (2-F) -163.1 (3-F)	$^3\text{J}(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 37$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 203$	
	-2409	-100.0 (2,6-F) -100.8 (4-F)	$^3\text{J}(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 43$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 193$	
	-2268	-102.3 (2,6-F)	$^3\text{J}(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 35$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 203$	

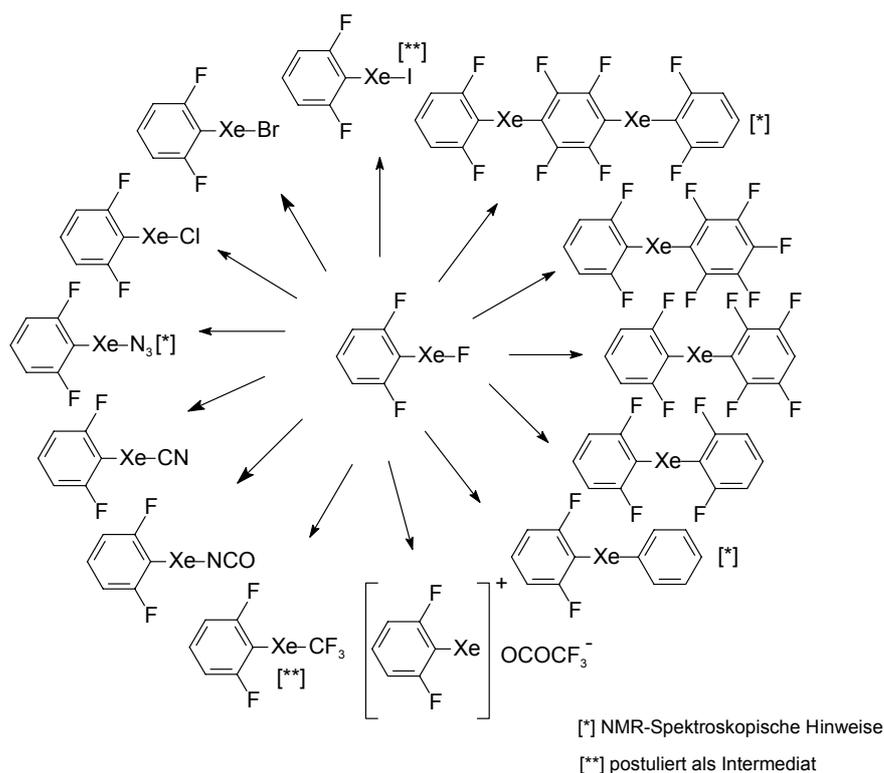
Tabelle 6.2: Zusammenfassung der ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopischen Daten der Xenon-Verbindungen vom Typ $(\text{Ar}_F)\text{XeF}$

Verbindung	$\delta(^{129}\text{Xe})$ [ppm]	$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]	Kopplungen [Hz]	LM/T [K]	Lit.
	-2004	4.5 (F–Xe) -129.3 (2,6–F) -157.8 (3,5–F) -148.4 (4–F)	$^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 4099$ $^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 40$	AN / 243	[75, 95]
	-2028.5	-3.0 (F–Xe) -123.0 (2,6–F) -140.8 (3,5–F)	$^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 3883$ $^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 40$	CH_2Cl_2 / 193	
	-2011	-0.4 (F–Xe) -130.5 (2–F) -139.0 (5–F) -155.6 (4–F) -159.9 (3–F)	$^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 4021$ $^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 41$	CH_2Cl_2 / 203	
	-2043	-4.3 (F–Xe)	$^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 3865$ $^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 66$	CH_2Cl_2 / 203	
	-2089 -2100(243 K)	-6.7 (F–Xe) -98.1 (2,6–F) -99.8 (4–F)	$^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 3729$ $^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 66$	CH_2Cl_2 / 193	
	-2018	-8.4 (F–Xe) -100,6 (2,6–F)	$^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 3673$ $^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 70$	CH_2Cl_2 / 203	

Durch die Reaktion von $[(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ wurde $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ synthetisiert.

In Untersuchungen der Reaktivität dieser Verbindung wurde ihre stark ausgeprägte Eigenschaft deutlich, unter Erhalt der Xe-C-Bindung mit Silanen unter Austausch des terminalen Fluor-Atoms zu reagieren.

Schema 6.1 zeigt die auf diesem Reaktionsweg dargestellten und auf Grundlage der NMR-Spektroskopie charakterisierten neuen Xenon-Verbindungen, deren ausgewählte NMR-spektroskopische Daten Tabelle 6.3 wiedergibt.



Schema 6.2

Durch Umsetzung mit (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCOCF}_3$ konnte das bereits postulierte^[78] (2,6-Difluorphenyl)xenon(II)trifluoracetat nachgewiesen werden.

Neben $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$,^[100] $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{Cl}][\text{AsF}_6]$ ^[86] und $[\text{XeCl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ ^[128] konnte mit $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeCl}$ eine weitere Xenon-Verbindung mit Xenon-Chlor-Bindung dargestellt werden.

Mit (2,6-Difluorphenyl)xenonbromid gelang die Synthese der ersten stabilen Xenon(II)-Brom-Verbindung.

Die Reaktion von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ ließ anhand der Reaktionsprodukte auf die intermediäre Bildung von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeI}$ schließen.

Versuche zur Darstellung von Xenon-Pseudohalogen-Verbindungen führten zur Darstellung von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeCN}$ und $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeNCO}$, als dem ersten Xenonisocyanat.

Versuche zur Synthese eines bisher unbekanntes Xenon-Azids auf diesem Syntheseweg führten zu ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopischen Hinweisen auf die Bildung der Verbindung, die Aufklärung der ^{13}C -NMR-Daten gelang in Anbetracht der Instabilität der Xenon-Verbindung jedoch nicht.

Aus Fluorid-katalysierter Reaktion von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ wurde mit (Pentafluorphenyl)(2,6-Difluorphenyl)xenon die erste unsymmetrisch substituierte Xenon-Aryl-Verbindung erhalten, die sich isoliert als noch stoßempfindlicher als $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ erwies. Durch Aufnahme von 2D-HMQC ^{13}C , ^{19}F -NMR Spektren gelang mit der erstmaligen Beobachtung der $^4\text{J}_{^{13}\text{C}^{19}\text{F}}$ -Kopplungen zum *ipso*-Kohlenstoff-Atom des jeweils anderen Aromaten der eindeutige Nachweis des strukturellen Aufbaus $\text{Ar-Xe-Ar}'$. Mit 530 Hz wurde an der Verbindung die größte $^1\text{J}_{^{13}\text{C}^{129}\text{Xe}}$ -Kopplung aller Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen beobachtet. Gegenüber $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ reagiert sie unter Übertragung der Pentafluorphenyl-Gruppe.

Weiterhin gelang analog die Darstellung von (2,3,5,6-Tetrafluorphenyl)(2,6-difluorphenyl)xenon und Bis(2,6-difluorphenyl)xenon. Letzteres konnte jedoch auch auf diesem Syntheseweg nicht in besseren Ausbeuten als ausgehend von XeF_2 dargestellt werden.

Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse der Reaktion von 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) gegenüber (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid ließen auf die Bildung von 1,4-Bis(2,6-difluorphenyl)xenon(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) schließen.

Die Bildung von 1,3-F₂-2-(CF₃)C₆H₃ bei der Reaktion von (2,6-F₂C₆H₃)XeF mit (CH₃)₃SiCF₃ war Anzeichen für das intermediäre Auftreten von (2,6-Difluorphenyl)trifluormethylxenon. Da die Xenon-Species trotz möglichst tiefer Temperatur nicht beobachtet wurde, das Toluolderivat aber bereits nach kürzester Reaktionszeit nachzuweisen war, könnte bei Wahl eines geeigneten Lösungsmittels eine Trifluormethylierung des Xenons direkt nachgewiesen werden. Hier könnte wasserfreier Fluorwasserstoff aufgrund seiner Inertheit und guten polaren Lösungseigenschaften, oder elementares Xenon in kondensierter Phase aufgrund seiner Inertheit als Träger einer heterogenen Reaktion weitere Möglichkeiten eröffnen.

Die Reaktion von [(CH₃)₄N][F₅Si(C₆H₅)] mit (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid führte zum NMR-spektroskopischen Nachweis einer Xenon-Verbindung, deren Eigenschaften auf die Bildung von (2,6-Difluorphenyl)phenylxenon schließen lassen.

Tabelle 6.3: Zusammenfassung ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten der Xenon-Verbindungen vom Typ (2,6-F₂C₆H₃)XeR

Verbindung	$\delta(^{129}\text{Xe})$ [ppm]	$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C}_1)$ [ppm]	Kopplungen [Hz]	LM/T [K]
	- 2018	- 100.6 (2,6-F) - 8.4 (Xe-F)	90.0	$^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 3673$ $^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 70$ $^1J(^{129}\text{Xe}-^{13}\text{C}) = 168$	CD ₂ Cl ₂ / 203
	- 2145	- 101.4 (2,6-F)	91.6	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 68$ $^1J(^{129}\text{Xe}-^{13}\text{C}) = 154$	CH ₂ Cl ₂ / 223
	- 2250	- 103.6 (2,6-F)	104.1	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 79$ $^1J(^{129}\text{Xe}-^{13}\text{C}) = 205$	CH ₂ Cl ₂ / 203
	- 2348	- 104.4 (2,6-F)	103.7	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 87$ $^1J(^{129}\text{Xe}-^{13}\text{C}) = 261$	CH ₂ Cl ₂ / 193
	- 2359	- 102.6 (2,6-F)	96.3	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 80$ $^1J(^{129}\text{Xe}-^{13}\text{C}) = 150$	CH ₂ Cl ₂ / 203
	- 2109	- 102.3 (2,6-F)	96	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 68$ $^1J(^{129}\text{Xe}-^{13}\text{C}) \approx 150$	CH ₂ Cl ₂ / 193
	-	- 102.1 (2,6-F)	-	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 82$	CH ₂ Cl ₂ / 193
	- 2312	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃) - 105.3	126.5	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 74$ $^1J(^{129}\text{Xe}-^{13}\text{C}) = 105$	CH ₂ Cl ₂ / 203
		(C ₆ F ₅) - 129.5	125.4	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 43$ $^1J(^{129}\text{Xe}-^{13}\text{C}) = 530$	
	- 2404	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃) - 102.6	-	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 80$	CH ₂ Cl ₂ / 203
		(C ₆ F ₄) - 128.1	-	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 41$	
	- 2263	- 102.5	-	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 70$	CH ₂ Cl ₂ / 203
	- 2308	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃) - 105.1	-	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 69.0$	CH ₂ Cl ₂ / 223
		(C ₆ F ₄) - 130.9	-	-	
	- 2234	- 102.6	-	-	CH ₂ Cl ₂ / 193

Im Zusammenhang mit der röntgenographischen Charakterisierung von $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ konnte gezeigt werden, daß sich die Dichtefunktional-Methodik B3LYP zusammen mit dem korrelations-konsistenten, quasirelativistischen *triple- ζ* Basissatz SDB-cc-pVTZ zur Vorhersage von Minimalstrukturen Xenon-haltiger Moleküle eignet.

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

Zusätzlich gelang es, mithilfe der Berechnungen qualifizierte Aussagen zur theoretischen Existenz von Phenyl-, Iod- und Trifluormethyl-Xenon-Verbindungen zu treffen, die bisher präparativ nicht dargestellt werden konnten, oder deren Existenz fraglich ist.

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

Dabei wurde gezeigt, daß im Fall der Diarylxenon-Verbindungen die Xenon-Kohlenstoff-Bindung näherungsweise als 3-Elektronen-3-Zentren-Bindung aufgefasst werden kann.

Außerdem bestätigte die Analyse der Fluktuation der *ELF* mit einer starken Delokalisierung der Xe-C-Bindungselektronen die bereits postulierte π -Rückbindung des Xenons zum Aromaten.

Zwischen Xenon und den *ortho*-Fluor-Atomen trat kein Bereich erhöhter Spinpaardichte auf. Ein Chelat-Effekt, bedingt durch Rückbindung der Elektronen der Fluoratome in Orbitale am Xenon-Atom wie er aufgrund sekundärer Xe-F-Wechselwirkungen im Feststoff angenommen wurde, kann somit ausgeschlossen werden und ist möglicherweise auf Packungseffekte zurückzuführen.

Die Xenon-Element-Bindungen aller weiteren im Rahmen dieser Arbeit analysierten Verbindungen sind demgegenüber als überwiegend ionisch aufzufassen.

Der Versuch der Korrelation von experimentell ermittelten ^{129}Xe -NMR-spektroskopischen Daten der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten (2,6-Difluorphenyl)xenon-Verbindungen und der aus der *ELF*-Analyse abgeleiteten berechneten Elektronendichte weist einen in Anbetracht der unterschiedlichen Messbedingungen annähernd linearen Zusammenhang auf.

7.0.0.0 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. Rayleigh, W. Ramsey, *Phil. Trans. R. Soc. London Ser.* **1895**, A 168, 187.
[2] H. Moissan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1895**, 13, 976.
[3] M. Berthelot, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1895**, 120, 581.
[4] G. Oddo, *Gazz. Chim. Ital.* **1933**, 63, 380.
[5] A. v. Antropoff, K. Weil, H. Fraunhofer, *Naturwissenschaften* **1932**, 20, 688.
[6] O. Ruff, W. Menzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, 213, 206.
[7] D. M. Yost, A. L. Kaye, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 3891.
[8] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 1895.
[9] siehe C. L. Chernik, *J. Chem. Educ.* **1964**, 41, 185.
[10] W. Kossel, *An. Phys.* **1916**, 49, 226.
[11] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 762.
[12] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
[13] L. Graham, O. Graudejus, N. K. Jha, N. Bartlett, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 321.
[14] R. Hoppe, H. Mattauch, K. M. Rödder, W. Dähne, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 933.
[15] H. H. Claassen, H. Selig, J. G. Malm, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3593.
[16] J. G. Malm, I. Sheft, C. L. Chernick, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 110.
[17] F. B. Dudley, G. Gard, G. H. Cady, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 228.
[18] E. E. Weaver, B. Weinstock, C. P. Knopp, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 111.
[19] J. J. Turner, G. C. Pimentel, *Science* **1963**, 140, 974.
[20] A. V. Grosse, A. D. Kirshenbaum, A. G. Streng, L. V. Streng, *Science* **1963**, 139, 1047.
[21] P. R. Fields, L. Stein, M. H. Zirin, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4164.
[22] J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner, S. A. Rice, *Chem. Rev.* **1965**, 65, 199.
[23] N. Bartlett, F. O. Sladky, in *Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 1* (Ed.: A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon Press, Oxford, **1973**, pp. 213.
[24] D. Naumann, *Chem. Labor Betr.* **1976**, 27, 393.
[25] D. Naumann, *Chem. Labor Betr.* **1976**, 27, 427.
[26] K. Seppelt, D. Lentz, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, 29, 167.
[27] J. H. Holloway, E. G. Hope, *Adv. Inorg. Chem.* **1998**, 46, 51.
[28] K. O. Christe, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 1419.
[29] L. Khriachtchev, M. Pettersson, N. Runeberg, J. Lundell, M. Räsänen, *Nature* **2000**, 406, 874.
[30] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 5, 264.
[31] R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 112.
[32] H. Meinert, *Z. Chem.* **1966**, 6, 71.
[33] G. J. Perlow, M. R. Perlow, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 955.
[34] C. T. Goetschel, K. R. Loos, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3018.
[35] N. Bartlett, M. Wechsberg, F. O. Sladky, P. A. Bulliner, G. R. Jones, R. D. Burbank, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 703.
[36] R. D. LeBlond, D. D. DesMarteau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 555.
[37] D. D. DesMarteau, R. D. LeBlond, S. F. Hossain, D. Nothe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7734.
[38] C. E. Melton, P. S. Rudolph, *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 1594.
[39] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 792.
[40] D. Holtz, J. L. Beauchamp, *Science* **1971**, 173, 1237.
[41] J. K. Hovey, T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 528.
[42] T. A. Carlson, R. M. White, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 2883.
[43] V. D. Nefedov, M. A. Toropova, A. V. Levchenko, *Radiokhimiya* **1967**, 9, 138.
[44] M. A. Toropova, V. D. Nefedov, A. V. Levchenko, Y. P. Saikov, *Radiokhimiya* **1968**, 10, 611.
[45] M. A. Toropova, V. D. Nefedov, A. V. Levchenko, O. G. Matveev, *Radiokhimiya* **1968**, 10, 613.
[46] M. A. Toropova, V. D. Nefedov, A. V. Levchenko, Y. P. Saikov, *Radiokhimiya* **1968**, 10, 616.
[47] L. J. Turbini, R. E. Aikman, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5833.

- [48] M. Schmeisser, R. Walter, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 464, 233.
[49] R. Walter, *Dissertation, Universität Dortmund* **1979**.
[50] D. J. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 71, 179.
[51] D. Naumann, W. Tyrra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 47.
[52] H. J. Frohn, S. Jakobs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 625.
[53] H. Butler, D. Naumann, W. Tyrra, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 739.
[54] D. Naumann, H. Butler, R. Gnann, W. Tyrra, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 861.
[55] H. J. Frohn, C. Roszbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1672.
[56] H. J. Frohn, S. Jakobs, C. Roszbach, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 729.
[57] D. Naumann, W. Tyrra, D. Pfolk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 987.
[58] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1988**.
[59] H. J. Frohn, S. Jakobs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1534.
[60] T. Gilles, R. Gnann, D. Naumann, K. F. Tebbe, *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1994**, C50, 411.
[61] H. J. Frohn, V. V. Bardin, *Chem. Commun.* **1999**, 919.
[62] W. Tyrra, D. Naumann, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1949.
[63] A. Schmuck, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 803.
[64] A. Schmuck, D. Leopold, S. Wallenhauer, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 761.
[65] D. Naumann, G. Nowicki, K. J. Sassen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1183.
[66] M. A. Tius, J. K. Kawakami, *Synth. Commun.* **1992**, 22, 1461.
[67] M. A. Tius, J. K. Kawakami, *Synlett* **1993**, 207.
[68] B. Cremer-Lober, *Dissertation, Universität zu Köln* **1994**.
[69] S. A. Klyuchinskii, M. M. Abid-Albaki, V. S. Zavgorodnii, *Zh. Obshch. Khim.* **1994**, 64, 161.
[70] M. A. Tius, J. K. Kawakami, *Tetrahedron* **1995**, 51, 3997.
[71] V. V. Bardin, H. J. Frohn, *J. Fluorine Chem.* **1993**, 60, 141.
[72] V. V. Zhdankin, P. J. Stang, N. S. Zefirov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 578.
[73] V. V. Bardin, I. V. Stennikova, G. G. Furin, G. G. Yakobson, *Zh. Org. Khim.* **1985**, 21, 458.
[74] V. V. Bardin, I. V. Stennikova, G. G. Furin, T. V. Leshina, G. G. Yakobson, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, 58, 2580.
[75] N. Maggiasosa, D. Naumann, W. Tyrra, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 4588.
[76] H.-J. Frohn, M. Theißen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 4591.
[77] N. Maggiasosa, W. Tyrra, D. Naumann, N. V. Kirij, Y. L. Yagupolskii, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 2252.
[78] R. Gnann, *Dissertation, Universität zu Köln* **1994**.
[79] D. Naumann, W. Tyrra, R. Gnann, D. Pfolk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2651.
[80] D. Pfolk, *Dissertation, Universität zu Köln* **1995**.
[81] D. Naumann, W. Tyrra, R. Gnann, D. Pfolk, T. Gilles, K. F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1821.
[82] W. Tyrra, *Dissertation, Universität Dortmund* **1989**.
[83] H. J. Frohn, V. V. Bardin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1072.
[84] H. J. Frohn, V. V. Bardin, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1998**, 53, 562.
[85] H. J. Frohn, V. V. Bardin, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1996**, 51, 1011.
[86] H.-J. Frohn, T. Schroer, G. Henkel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 2554.
[87] H. J. Frohn, A. Klose, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 114.
[88] Y. L. Yagupolskii, W. Tyrra, R. Gnann, N. Maggiasosa, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **2002**, 113, 143.
[89] H. Butler, *Dissertation, Universität Dortmund* **1991**.
[90] H. J. Frohn, A. Klose, V. V. Bardin, A. J. Kruppa, T. V. Leshina, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 70, 147.
[91] H. J. Frohn, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 2031.
[92] H.-J. Frohn, T. Schroer, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 259.
[93] H. J. Frohn, *Nachr. Chem., Tech. Lab.* **1993**, 41, 956.
[94] V. Padelidakis, W. Tyrra, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **1999**, 99, 9.
[95] N. Maggiasosa, *Dissertation, Universität zu Köln* **1999**.
[96] H. Bock, D. Hinz-Hübner, U. Ruschewitz, D. Naumann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 448.

- [97] W. B. Farnham, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2449.
- [98] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [99] H.-J. Frohn, A. Klose, T. Schroer, G. Henkel, V. Buss, D. Opitz, R. Vahrenhorst, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4884.
- [100] H. J. Frohn, T. Schroer, G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50*, 1799.
- [101] M. Gerken, J. A. Boatz, A. Kornath, R. Haiges, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *116*, 49.
- [102] F. Effenberger, W. Spiegler, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3872.
- [103] R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [104] A. Kolomeitsev, V. Movchun, E. Rusanov, G. Bissky, E. Lork, G.-V. Röschenthaler, P. Kirsch, *Chem. Commun.* **1999**, 1017.
- [105] H. Bock, *Diplomarbeit, Universität zu Köln* **2000**.
- [106] F. Engelke, "Neandertaler Orbitaltheorie" in *Aufbau der Moleküle*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1985**.
- [107] A. P. Lothian, C. A. Ramsden, *Synlett* **1993**, 753.
- [108] V. V. Bardin, H. J. Frohn, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *90*, 93.
- [109] W. Tyrra, persönliche Mitteilung.
- [110] W. W. Dukat, J. H. Holloway, E. G. Hope, P. J. Townson, R. L. Powell, *J. Fluorine Chem.* **1993**, *62*, 293.
- [111] C. A. Ramsden, R. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6842.
- [112] M. Constantinou, F. I. Aigbirhio, R. G. Smith, C. A. Ramsden, V. W. Pike, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1780.
- [113] M. Speranza, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2933.
- [114] R. Glaser, C. J. Horan, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7518.
- [115] Z. Bregar, S. Stavber, M. Zupan, *J. Fluorine Chem.* **1989**, *44*, 187.
- [116] M. J. Shaw, H. H. Hyman, R. Filler, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6498.
- [117] F. Klanberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 155.
- [118] R. Müller, C. Dathe, *J. Prakt. Chem.* **1963**, *22*, 232.
- [119] R. Müller, C. Dathe, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 235.
- [120] R. Müller, C. Dathe, D. Mross, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 241.
- [121] R. Müller, C. Dathe, *Chem. Ber.* **1966**, *104*, 1609.
- [122] S. A. Sullivan, C. H. DePuy, R. Damrauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 480.
- [123] F. Effenberger, W. Spiegler, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3900.
- [124] H. Meinert, S. Ruediger, *Z. Chem.* **1969**, *9*, 35.
- [125] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, H. P. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3351.
- [126] L. Y. Nelson, G. C. Pimentel, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1758.
- [127] H. Meinert, *Z. Chem.* **1969**, *9*, 389.
- [128] T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 454.
- [129] G. J. Perlow, H. Yoshida, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 1474.
- [130] B. Jaselskis, J. L. Huston, T. M. Spittler, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1874.
- [131] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [132] J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, S. J. Sutherland, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4064.
- [133] A. A. A. Emara, G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1644.
- [134] A. A. A. Emara, G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 257.
- [135] J. M. Whalen, G. J. Schrobilgen, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *71*, 225.
- [136] W. Lutz, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2158.
- [137] A. Schulz, T. M. Klapoetke, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1929.
- [138] N. S. Pirkuliev, V. K. Brel, N. G. Akhmedov, N. S. Zefirov, P. J. Stang, *Mendeleev Commun.* **2001**, 172.
- [139] N. S. Pirkuliev, V. K. Brel, N. G. Akhmedov, N. S. Zefirov, P. J. Stang, *Mendeleev Commun.* **2001**, 171.
- [140] M. Pettersson, L. Khriachtchev, J. Lundell, S. Jolkkonen, M. Raesaenen, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3579.
- [141] M. Pettersson, L. Khriachtchev, S. Jolkkonen, M. Raesaenen, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9154.
- [142] M. Pettersson, L. Khriachtchev, S. Jolkkonen, M. Raesaenen, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9154.
- [143] J. Lundell, M. Pettersson, M. Rasanen, *Comput. Chem. (Oxford)* **2000**, *24*, 325.

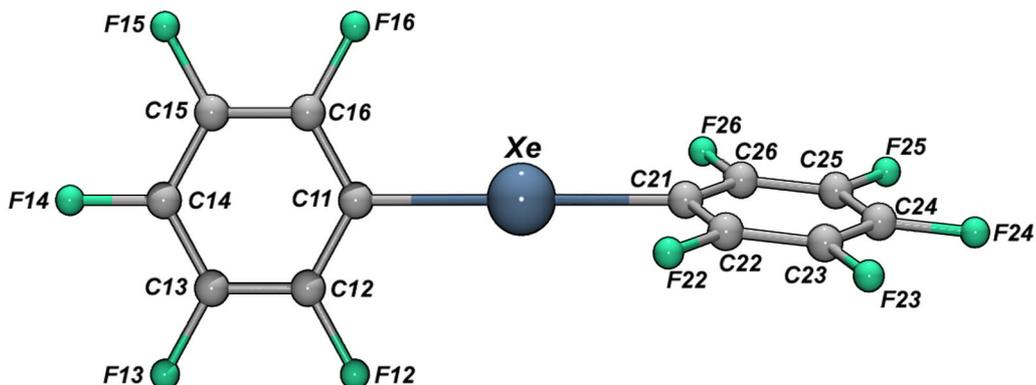
- [144] M. Gerken, G. J. Schrobilgen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 335.
- [145] G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1506.
- [146] W. Tyrra, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **1989**, *45*, 401.
- [147] C. J. Schack, K. O. Christe, in *Basic research in energetic fluorocarbons*, Rocketdyne Div., Rockwell Inst., Canoga Park, CA, USA., **1987**, p. 51.
- [148] T. Lewe, W. Tyrra, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *99*, 123.
- [149] W. Tyrra, persönliche Mitteilung.
- [150] B. Liu, H. F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2369.
- [151] P. S. Bagus, B. Liu, H. F. Schaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6635.
- [152] P. S. Bagus, B. Liu, H. F. Schaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *95*, 4056.
- [153] J. A. Pople, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2014.
- [154] H. Buerger, R. Kuna, S. Ma, J. Breidung, W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1.
- [155] H. Buerger, S. Ma, J. Breidung, W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 4945.
- [156] M. Kaupp, C. van Wuelen, R. Franke, F. Schmitz, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11939.
- [157] K. O. Christe, D. A. Dixon, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9461.
- [158] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, R. A. Gaussian 98, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [159] W. Koch, C. Holthausen, *"A Chemist's Guide to Density Functional Theorie"*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [160] B. A. Fir, M. Gerken, B. E. Pointner, H. P. A. Mercier, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *105*, 159.
- [161] S. Berski, J. Lundell, Z. Latajka, *J. Mol. Struct.* **2000**, *552*, 223.
- [162] J. Lundell, S. Berski, Z. Latajka, *Chem. Phys.* **1999**, *247*, 215.
- [163] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [164] A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, *A38*, 3098.
- [165] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1053.
- [166] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [167] P. Pyykko, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276.
- [168] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, *290*, 117.
- [169] P. Pyykkö, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2067.
- [170] J. M. L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408.
- [171] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- [172] J. I. Musher, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 54.
- [173] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- [174] R. Ahlrichs, C. Erhard, *ChiuZ* **1985**, *19*.
- [175] E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*.
- [176] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct.* **1988**, *169*.
- [177] S. Berski, Z. Latajka, B. Silvi, J. Lundell, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4349.
- [178] R. F. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theorie*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.
- [179] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- [180] A. Frisch, M. J. Frisch, *Gaussian 98 User's Reference*, Pittsburgh, **1998**.
- [181] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 409.
- [182] S. Berski, B. Silvi, J. Lundell, S. Noury, Z. Latajka, *Prog. Theor. Chem. Phys.* **2001**, *6*, 259.
- [183] J. Lundell, J. Panek, Z. Latajka, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *348*, 147.
- [184] J. Lundell, S. Berski, Z. Latajka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5521.

- [185] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*, 683.
- [186] M. Kohout, A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *60*, 875.
- [187] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1088.
- [188] M. Kohout, A. Savin, *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 1431.
- [189] S. Noury, F. Colonna, A. Savin, B. Silvi, *J. Mol. Struct.* **1998**, *450*, 59.
- [190] S. Noury, B. Silvi, R. J. Gillespie, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2164.
- [191] J. M. Molina, J. A. Dobado, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 328.
- [192] S. Andersson, *Acta Cryst., Sect. B* **1979**, *B35*, 1321.
- [193] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, England, **1980**.
- [194] L. V. Streng, A. G. Streng, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1370.
- [195] D. Naumann, H. Butler, R. Gnann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *618*, 74.
- [196] A. A. Kolomeitsev, F. U. Seifert, G. V. Röschenhaler, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *71*, 47.
- [197] M. Nishida, A. Vij, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6085.
- [198] S. M. Moerlein, *J. Organometal. Chem.* **1987**, *319*, 29.
- [199] J. D. Roberts, E. A. McElhill, R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2923.
- [200] B. Bennetau, F. Rajarison, J. Dunogues, P. Babin, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 10843.
- [201] S. S. Dua, H. Gilman, *Indian J. Chem.* **1979**, *17B*, 562.
- [202] K. Kuroda, N. Ishikawa, *Nippon Kagaku Zasshi* **1970**, *91*, 489.
- [203] C. Tamborski, E. J. Soloski, *J. Organometal. Chem.* **1969**, *17*, 185.
- [204] H. Gilman, R. K. Ingham, A. G. Smith, *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1743.
- [205] G. M. Sheldrick, SHELXS-97-Program for Structure Analysis, Göttingen, (1998).
- [206] G.M. Sheldrick, SHELXL-93-Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen (1993).
- [207] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [208] K. Brandenburg, Diamond 1.1, Informationssystem für Kristallstrukturen, Visualisierung von Strukturen, Elementarzellen und Molekülen, ed., G. Bergerhoff, Bonn, **1996**.
- [209] MOLEKEL 4.0, P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), 2000.
- [210] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Topmod package; Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie: Paris, 1997; available at <http://www.lct.jussieu.fr/silvi>*.
- [211] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Comput. Chem.* **1999**, *23*, 597.
- [212] E. Pepke, J. Murray, J. Lyons, T.-Z. Hwu, SCIAN; Supercomputer Computations Research Institute, Florida State University: Tallahassee, FL, 1993.
- [213] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Vol. 4*, Georg Thieme Verlag, **1994**.
- [214] F. Schulz, persönliche Mitteilung.

Anhang A: Daten zur Strukturbestimmung von Xe(C₆F₅)₂

Summenformel	C ₁₂ F ₁₀ Xe
Formelgewicht [g/mol]	465.40
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten [pm]	<i>a</i> = 1363.46(29) <i>b</i> = 824.78(18), <i>β</i> = 102.62(0)° <i>c</i> = 1151.10(25)
Zellvolumen 10 ⁶ [pm ³]	1263.18(80)
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2.447
Messbereich	6° < 2 <i>θ</i> < 80°
Schrittweite	0.01°
Messzeit pro Punkt [s]	10
762 Reflexe, insgesamt 34 Struktur- und Profilparameter verfeinert	
<i>wR_P</i> = 0.1843, <i>R_P</i> = 0.1393, <i>R_F</i> = 0.0691	

Die kristallographischen Daten der Struktur wurden unter der Nummer **CCDC-169453** beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* hinterlegt.

Abbildung 8.1: Molekülstruktur von $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$:

A	B	d_{AB} [pm]	A	B	C	\angle (ABC) [°]
Xe	C11	239.4(9)	C11	Xe	C21	178.43(33)
Xe	C21	235.0(1)	C16	C11	Xe	119.45(55)
C11	C16	138.(13)	C15	C16	C11	120.03(73)
C16	C15	138.(11)	C14	C15	C16	120.00(75)
C15	C14	138.(12)	C13	C14	C15	120.00(86)
C14	C13	138.(13)	C12	C13	C14	120.01(73)
C13	C12	138.(11)	C11	C12	C13	119.97(75)
C12	C11	138.(12)	C21	C26	C25	120.01(74)
C21	C26	138.(11)	C26	C25	C24	119.97(90)
C26	C25	138.(13)	C25	C24	C23	119.99(79)
C25	C24	138.(14)	C24	C23	C22	120.04(74)
C24	C23	138.(11)	C23	C22	C21	120.0(9)
C23	C22	138.(13)	C22	C21	C26	119.98(79)
C22	C21	138.(14)	C11	C16	F16	119.90(87)
C16	F16	135.(12)	C16	C15	F15	119.99(74)
C15	F15	135.(13)	C15	C14	F14	119.95(76)
C14	F14	135.(11)	C14	C13	F13	120.02(87)
C13	F13	135.(12)	C13	C12	F12	119.98(74)
C12	F12	135.(13)	C21	C26	F26	119.99(80)
C26	F26	135.(14)	C26	C25	F25	120.04(75)
C25	F25	135.(11)	C25	C24	F24	120.01(91)
C24	F24	135.(13)	C24	C23	F23	120.0(8)
C23	F23	135.(14)	C23	C22	F22	120.11(75)
C22	F22	135.(11)				
Xe	F16	336.(10)				
Xe	F12	339.(10)				
Xe	F22	330.(10)				
Xe	F26	339.(9)				

Anhang B: Daten zur Strukturbestimmung von Tetramethylammonium-2,3,5,6-tetrafluorobenzoat

Summenformel	$C_{11}H_{15}F_4NO_3$
Molmasse ($g\ mol^{-1}$)	285,24
Gitterparameter a (pm)	1157,9(2)
b (pm)	956,6(1)
c (pm)	1264,5(2)
β ($^\circ$)	101,78(2)
Zellvolumen (nm^3)	1,3711(4)
Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/a$ (Nr. 14)
Kristallform	Polyeder
Farbe	farblos
Kristallgröße (mm)	0,2 · 0,1 · 0,1
Messtemperatur (K)	293(2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Messgeometrie	$0 \leq \psi \leq 250^\circ$ $\Delta\psi = 2^\circ$ 125 Bilder
Belichtungszeit (min)	5
Messbereich $2\theta_{min / max}$ ($^\circ$)	3,8 / 56,3
Indexbereich $h_{min / max}$	-15 / 15
$k_{min / max}$	-11 / 11
$l_{min / max}$	-16 / 16
F(000)	592
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0,134
Dichte D_x (g/cm^3)	1,382
R_{int}	0,0584
gemessene Reflexe	12840
unabhängige Reflexe	3112
beobachtete Reflexe	1457
σ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$
S_2 (beob. / sämtl. Daten)	0,906 / 0,906
R_1 "	0,0530 / 0,1012
wR_2 "	0,1414 / 0,1801
$\Delta\rho_{min/max}$ ($10^6\ e\ pm^{-3}$)	-0,135 / 0,166
Extinktionskoeffizient	0,08(1)
Wichtung a / b	0,1092 / 0
Anzahl Parameter	233

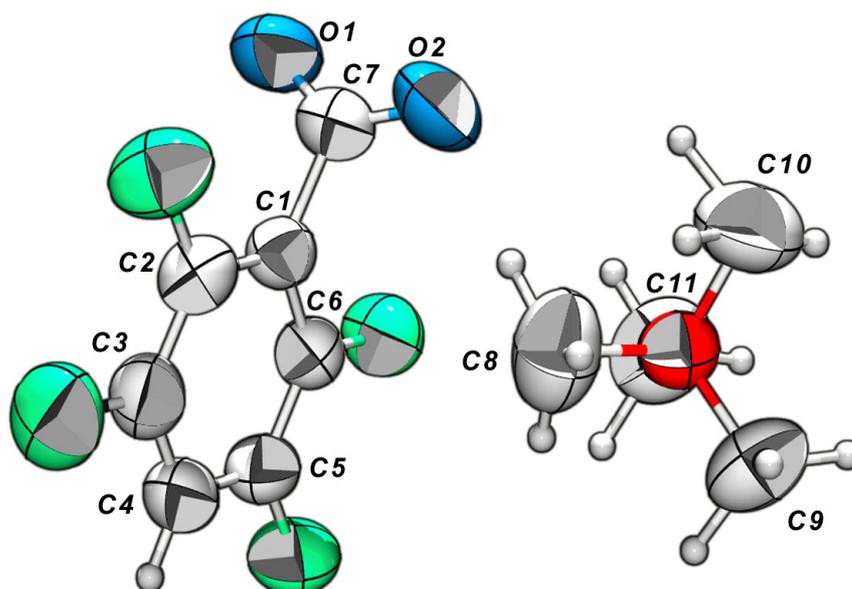


Abbildung 8.2: Molekülstruktur von Tetramethylammonium-2,3,5,6-tetrafluorobenzoat; Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für Tetramethylammonium-2,3,5,6-tetrafluorobenzoat:

A	B	d_{AB} [pm]	A	B	C	$\angle (ABC)$ [°]
C7	C1	153.3(6)	O1	C7	O2	127.96(1)
C1	C6	138.2(6)	O1	C7	C1	115.14(1)
C6	C5	137.5(5)	C7	C1	C2	121.12(1)
C5	C4	137.0(1)	C1	C2	C3	121.89(1)
C4	C3	136.9(6)	C1	C2	F2	118.99(1)
C3	C2	137.5(5)	C2	C3	F3	118.75(1)
C7	O2	122.5(0)	C2	C3	C4	121.00(1)
C7	O1	123.4(4)	C3	C4	H4	115.59(1)
C6	F6	135.5(10)	C3	C4	C5	117.95(1)
C5	F5	135.5(5)	C4	C5	F5	120.11(1)
C4	H4	91.9(2)	C4	C5	C6	120.91(1)
C3	F3	134.6(10)	C5	C6	F6	118.67(1)
C2	F2	135.7(5)	C5	C6	C1	121.80(1)
N	C017	148.7(9)	C6	C1	C7	122.43(1)
N	C8	148.9(2)	C1	C7	O2	116.89(1)
N	C9	149.3(6)	C11	N	C9	110.92(1)
N	C10	149.6(5)	C8	N	C10	108.23(1)
			C10	N	C9	109.35(1)
			C11	N	C8	109.80(1)

Lageparameter für Tetramethylammonium-2,3,5,6-tetrafluorobenzoat:

Atom	x	y	z
F2	0.58646	0.21022	0.87402
F6	0.24165	-0.06449	0.79085
F3	0.53078	0.28309	1.06229
F5	0.18805	0.00497	0.98051
O5	0.49296	0.77957	0.52414
H51	0.51099	0.83488	0.47050
H52	0.49816	0.83660	0.57655
N	0.33404	0.50645	0.65770
O2	0.49923	-0.07846	0.71628
O1	0.42030	0.11994	0.64658
C1	0.41529	0.07233	0.82720
C4	0.35779	0.14698	1.02481
H4	0.34711	0.17354	1.09196
C5	0.28669	0.05916	0.95447
C2	0.48566	0.16014	0.89892
C6	0.31495	0.02248	0.85774
C7	0.44776	0.03288	0.71944
C3	0.45755	0.19720	0.99566
C8	0.29498	0.64901	0.68209
H16A	0.21706	0.65370	0.65702
H16B	0.33816	0.72614	0.63850
H16C	0.31402	0.64983	0.77421
C11	0.46359	0.49283	0.69729
C10	0.30913	0.48828	0.53771
C9	0.26918	0.39729	0.70681
H19A	0.31397	0.43950	0.78163
H19B	0.45325	0.50182	0.79172
H19C	0.30117	0.29935	0.68266
H1A	0.48416	0.39389	0.67623
H1B	0.17751	0.42123	0.67560
H1C	0.33923	0.37142	0.52314
H1D	0.50637	0.57520	0.67040
H1E	0.36543	0.55881	0.52396
H1G	0.22585	0.44191	0.56076

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [\AA^2]:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
F2	0.08800	0.10399	0.09467	-0.02699	0.02440	-0.01294
F6	0.07834	0.09995	0.11979	-0.01551	0.01489	-0.02915
F3	0.14386	0.10837	0.07873	-0.02627	0.01119	-0.02913
F5	0.10418	0.10656	0.14957	-0.00326	0.06918	0.00286
O5	0.16550	0.10121	0.10344	-0.02404	0.05495	-0.02053
N	0.06800	0.07469	0.07477	0.00431	0.01256	-0.00364
O2	0.13659	0.10279	0.08715	0.02250	0.04054	-0.01292
O1	0.18485	0.12371	0.07194	0.03486	0.04204	0.01291
C1	0.06786	0.06228	0.06389	0.00340	0.01290	-0.00105
C4	0.11240	0.07295	0.07209	0.01242	0.03336	0.00146
C5	0.08074	0.07080	0.09334	0.00715	0.03711	0.00635
C2	0.07252	0.06700	0.06752	-0.00341	0.01517	-0.00141
C6	0.06812	0.06511	0.07935	0.00102	0.01237	-0.00575
C7	0.08138	0.08336	0.06621	-0.00015	0.01859	-0.00779
C3	0.09670	0.06824	0.06296	-0.00249	0.01116	-0.00857
C8	0.09788	0.08323	0.14303	0.01040	0.03004	-0.01980
C11	0.07671	0.12099	0.14618	0.01234	0.00037	-0.00685
C10	0.14743	0.14165	0.08624	0.00855	0.00828	-0.02178
C9	0.11801	0.10668	0.16900	0.00139	0.05431	0.02824

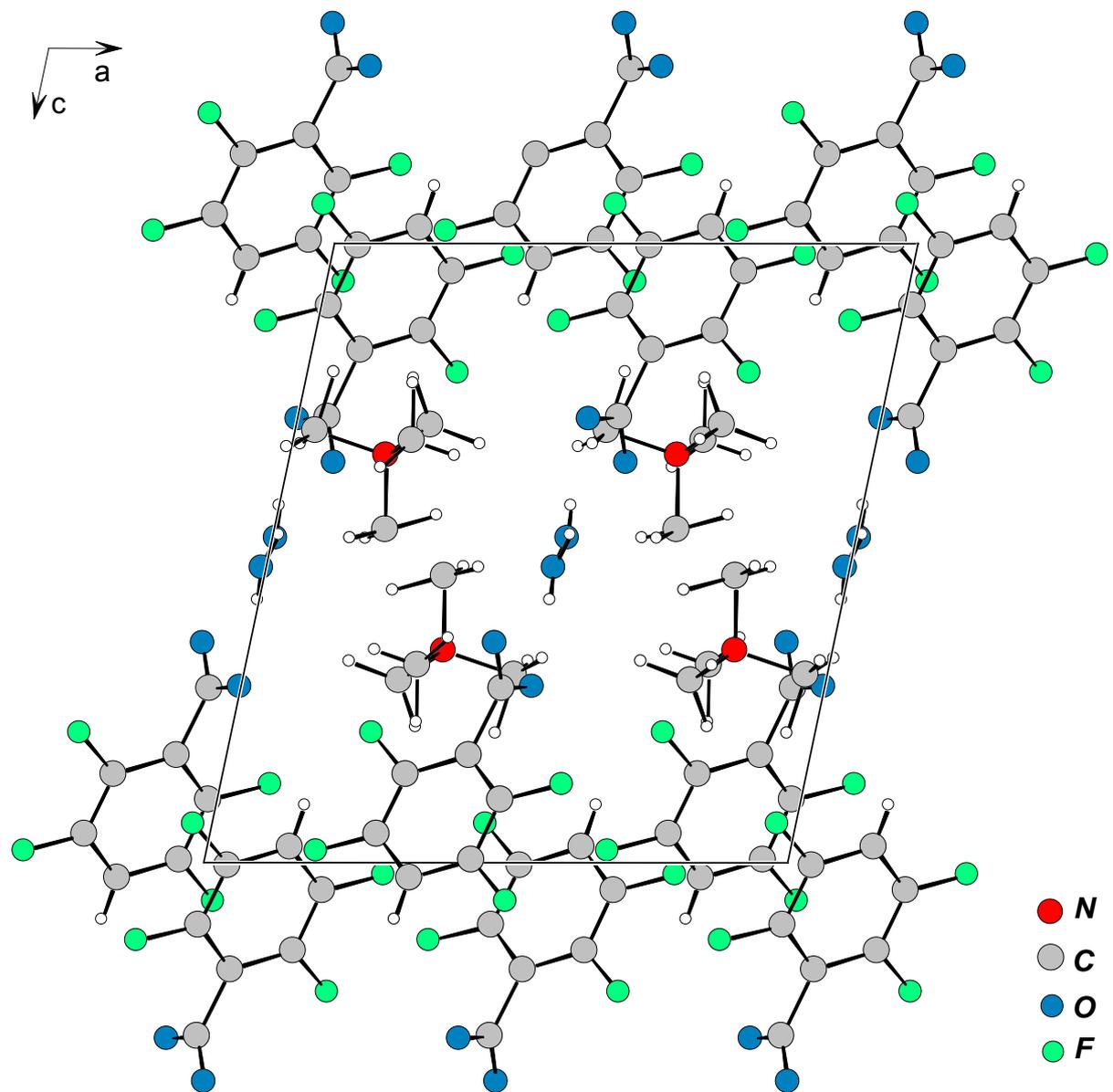


Abbildung 8.3: Ausschnitt der Struktur von Tetramethylammonium-2,3,5,6-tetrafluorobenzoat ($\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$); Projektion in Richtung $[010]$.

Anhang C: Daten zur Strukturbestimmung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol)

Summenformel	$C_{12}H_{18}F_4Si_2$
Molmasse ($g\ mol^{-1}$)	294,44
Gitterparameter a (pm)	1287,8(3)
b (pm)	666,9(1)
c (pm)	1940,3(4)
β ($^\circ$)	108,45(2)
Zellvolumen (nm^3)	1,5793(4)
Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/a$ (Nr. 14)
Kristallform	Säule
Farbe	farblos
Kristallgröße (mm)	0,3 · 0,1 · 0,1
Messtemperatur (K)	293(2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Messgeometrie	$0 \leq \psi \leq 200^\circ$ $\Delta\psi = 2^\circ$ 100 Bilder
Belichtungszeit (min)	5
Messbereich $2\theta_{min / max}$ ($^\circ$)	3,8 / 56,3
Indexbereich $h_{min / max}$	-17 / 17
$k_{min / max}$	-8 / 9
$l_{min / max}$	-26 / 26
F(000)	616
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0,247
Dichte D_x (g/cm^3)	1,238
R_{int}	0,3405
gemessene Reflexe	39750
unabhängige Reflexe	4425
beobachtete Reflexe	1501
σ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$
S_2 (beob. / sämtl. Daten)	0,743 / 0,743
R_1 "	0,0520 / 0,1601
wR_2 "	0,1144 / 0,1520
$\Delta\rho_{min/max}$ ($10^6\ e\ pm^{-3}$)	-0,285 / 0,338
Extinktionskoeffizient	0,02(1)
Wichtung a / b	0 / 0
Anzahl Parameter	165

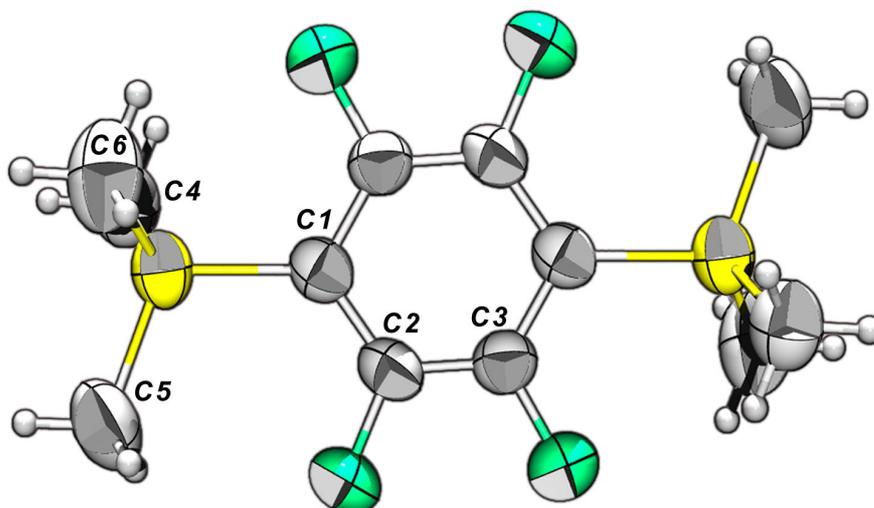


Abbildung 8.4: Molekülstruktur von 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol); Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol):

A	B	d_{AB} [pm]	A	B	C	$\angle (ABC)$ [°]
Si	C1	190.4	Si	C1	C3	120.76
C1	C3	138.4	C1	C3	C2	124.29
C3	C2	136.7	C3	C2	C1	123.30
C2	C1	138.8	C2	C1	C3	112.41
C3	F3	135.7	C1	C3	F3	118.12
C2	F2	135.6	C3	C2	F2	117.22
Si	C4	185.1	C1	Si	C4	107.73
Si	C6	183.6	C1	Si	C6	107.51
Si	C5	185.2	C1	Si	C5	110.58
C	H	96.0				

Lageparameter für 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol):

Atom	x	y	z
Si	0.30680	0.22519	0.88037
C1	0.41821	0.37429	0.94958
C2	0.46853	0.32605	1.02215
F2	0.44092	0.15358	1.04906
C3	0.54527	0.44510	1.06924
F3	0.58745	0.38212	1.13913
C4	0.36356	0.13722	0.80919
H4A	0.42433	0.04926	0.83048
H4B	0.38788	0.25032	0.78780
H4C	0.30791	0.06645	0.77236
C5	0.26157	0.01150	0.92475
H5A	0.32210	-0.07779	0.94496
H5B	0.20363	-0.05901	0.88948
H5C	0.23552	0.06054	0.96281
C6	0.19013	0.39422	0.84206
H6A	0.16215	0.43777	0.87993
H6B	0.13363	0.32471	0.80539
H6C	0.21361	0.50858	0.82084
C21	-0.02230	-0.09003	0.56213
C22	0.08487	0.12016	0.50900
F22	0.17426	0.24386	0.52241
C23	0.06510	0.03789	0.56841
F23	0.13431	0.08401	0.63480
C24	0.04039	-0.14530	0.72843
H24A	0.03567	-0.00343	0.73524
H24B	0.11346	-0.17927	0.72970
H24C	0.02283	-0.21536	0.76653
C25	-0.19772	-0.13781	0.63521
H25A	-0.19834	0.00445	0.64257
H25B	-0.21867	-0.20522	0.67249
H25C	-0.24848	-0.17105	0.58849
C26	-0.04937	-0.49046	0.62559
H26A	-0.10031	-0.52738	0.57936
H26B	-0.06704	-0.56095	0.66356
H26C	0.02359	-0.52485	0.62673

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [\AA^2]:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Si	0.05031	0.07037	0.07331	-0.00260	0.02026	-0.00864
C1	0.05034	0.05612	0.06656	-0.00007	0.02402	0.00249
C2	0.05750	0.05512	0.07105	-0.00663	0.02621	0.00715
F2	0.09699	0.07745	0.08708	-0.02823	0.01893	0.02034
C3	0.05801	0.06379	0.05640	-0.00018	0.01917	0.00569
F3	0.09923	0.09152	0.06429	-0.01926	0.01150	0.01423
C4	0.07116	0.09769	0.08537	-0.00463	0.02705	-0.01161
C5	0.09165	0.10438	0.11033	-0.03866	0.04198	-0.01662
C6	0.06674	0.10978	0.13087	0.01447	0.00855	-0.02350
C21	0.06938	0.06746	0.06757	-0.00032	0.01667	0.00110
C22	0.07020	0.07003	0.08464	-0.01581	0.01918	0.00218
F22	0.10008	0.12679	0.10317	-0.05609	0.01416	0.00475
C23	0.06835	0.07479	0.06053	-0.00774	0.00792	-0.00212
F23	0.09915	0.12303	0.06887	-0.03186	0.00281	-0.00394
C24	0.11919	0.13139	0.07921	-0.00113	0.03973	0.00349
C25	0.10033	0.13935	0.14678	0.01126	0.05860	0.03767
C26	0.16041	0.08703	0.13380	-0.00082	0.06210	0.02236

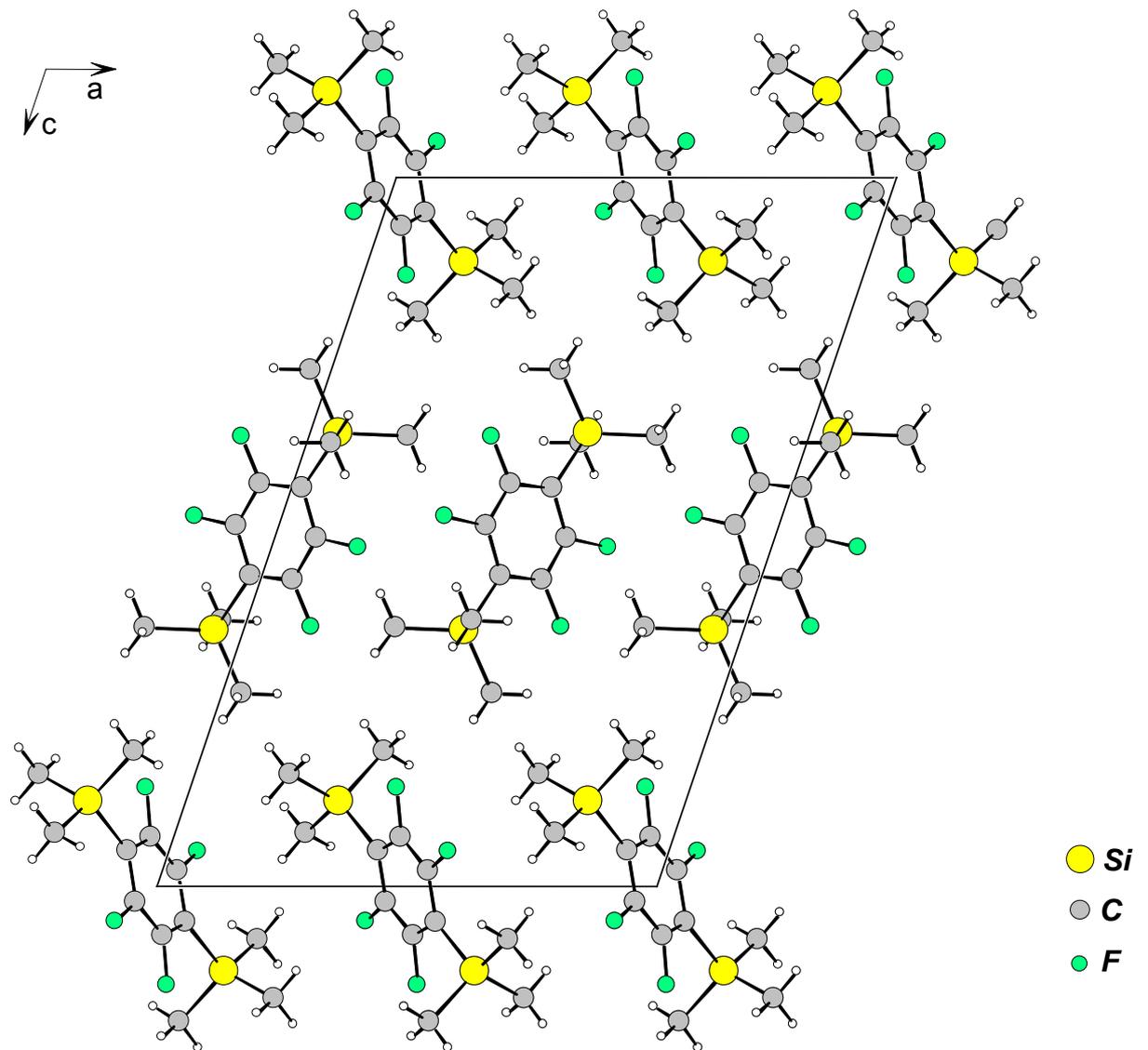


Abbildung 8.5: Ausschnitt der Struktur von 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol); Projektion in Richtung [010].

Anhang D: cc-pVTZ-Basissätze

cc-pVTZ-Basissatz für Xenon:

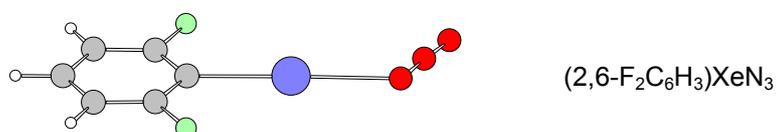
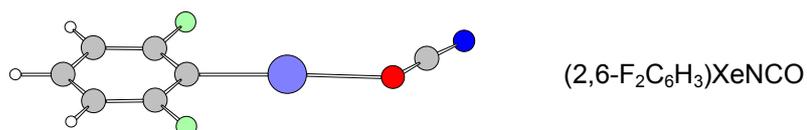
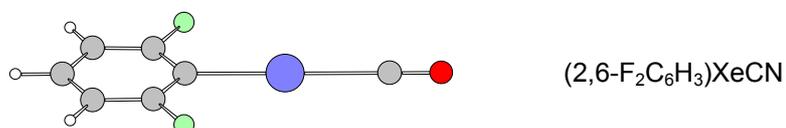
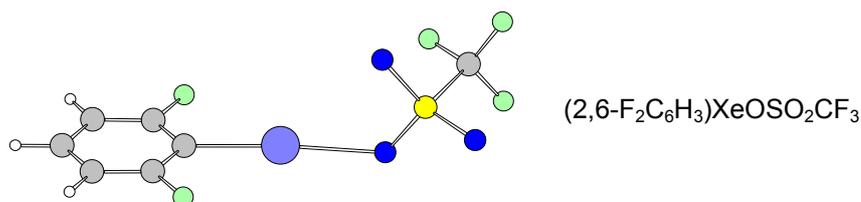
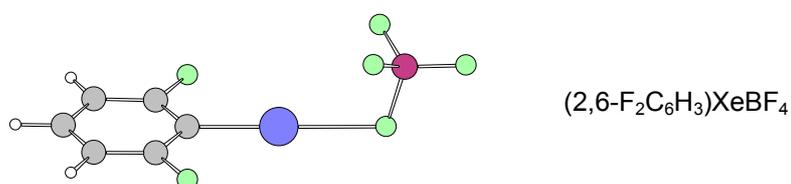
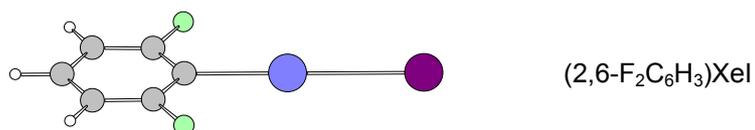
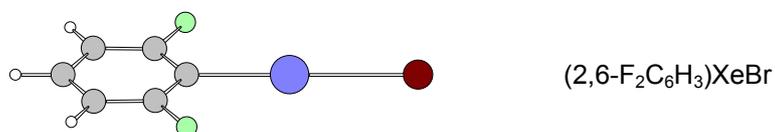
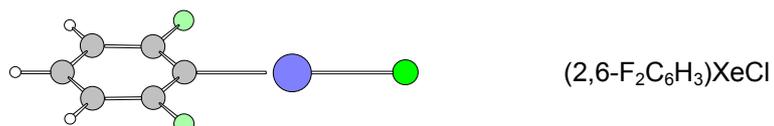
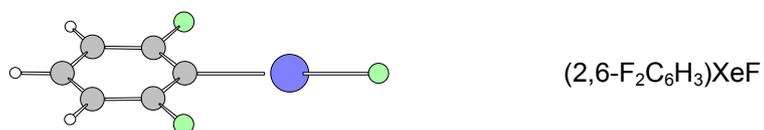
S 12 1.00	226.248213	-0.000023
	127.723988	0.000171
	72.104070	-0.000603
	40.704938	0.001832
	22.979174	-0.005831
	12.972441	0.024318
	7.323337	-0.119902
	4.134246	0.388907
	2.333908	-0.358742
	1.317562	-0.451079
	0.363286	0.616250
	0.085659	0.106924
	226.248213	-0.000023
	127.723988	0.000171
	72.104070	-0.000603
	40.704938	0.001832
S 1 1.00	0.661053	0.086952
S 1 1.00	0.180275	0.526393
P 8 1.00	10.586678	0.001377
	6.462463	-0.015159
	3.944904	0.078922
	2.408102	-0.104928
	1.469986	-0.151375
	0.897329	0.039347
	0.232512	0.453751
	0.054760	0.061117
P 1 1.00	0.459093	0.345427
P 1 1.00	0.114858	0.291214
D 1 1.00	0.440603	1.000000
D 1 1.00	0.228650	1.000000
F 1 1.00	0.515642	1.000000

cc-pVTZ-Basisatz für lod:

S 12 1.00	208.363416	0.000017
	117.873412	0.000043
	66.682249	-0.000220
	37.722861	0.000886
	21.340226	-0.002940
	12.072394	0.013153
	6.829482	-0.073786
	3.863511	0.272553
	2.185630	-0.249655
	1.236434	-0.428759
	0.340519	0.591963
	0.077597	0.122005
S 1 1.00	0.685837	0.032075
S 1 1.00	0.165620	0.552642
P 8 1.00	9.538609	0.001914
	5.955468	-0.021381
	3.718319	0.094232
	2.321547	-0.099531
	1.449467	-0.145710
	0.904980	-0.000173
	0.218366	0.461723
	0.049678	0.074409
P 1 1.00	0.437398	0.309633
P 1 1.00	0.105987	0.324422
D 2 1.00	1.079694	-0.120572
	0.448851	0.5583476
D 1 1.00	0.186597	0.5829660
F 1 1.00	0.429319	1.0000000

cc-pVTZ-Basisatz für Brom:

S 12 1.00	762.006679	0.000052
	376.636590	-0.000023
	186.159944	0.000149
	92.013166	0.000142
	45.479293	0.000182
	22.479023	0.001449
	11.110693	-0.011833
	5.491676	0.111900
	2.714367	-0.256156
	1.341629	-0.400791
	0.398862	0.590834
	0.090127	0.089784
S 1 1.00	0.952840	0.288597
S 1 1.00	0.191929	0.455364
P 8 1.00	77.064689	0.000012
	33.190076	0.000178
	14.294240	-0.000862
	6.156217	0.016535
	2.651348	-0.117321
	1.141878	-0.012985
	0.313107	0.448290
	0.064174	0.090615
P 1 1.00	0.144209	0.343345
P 1 1.00	0.665617	0.283156
D 1 1.00	0.601386	1.000000
D 1 1.00	0.252366	1.000000
F 1 1.00	0.581258	1.000000

Anhang E: Berechnete Strukturen (B3LYP/cc-pVTZ) ausgewählter (2,6-Difluorphenyl)xenon-Verbindungen

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten 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.

Teilpublikation:

„Structure of bis(pentafluorophenyl)xenon, $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ”

H. Bock, D. Hinz-Hübner, U. Ruschewitz, D. Naumann,

Angew. Chem., Int. Ed. **2002**, *41*, 448.

KURZZUSAMMENFASSUNG

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

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

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

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

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

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

(2,6-Difluorphenyl)xenonbromid repräsentiert die erste stabile Xenon(II)-Brom-Verbindung, (2,6-F₂C₆H₃)XeNCO das erste Xenonisocyanat, (2,6-F₂C₆H₃)Xe(C₆F₅) die erste unsymmetrisch substituierte Xenon-Aryl-Verbindung.

Die Reaktionen von (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid mit (CH₃)₃SiI und (CH₃)₃SiN₃ lassen anhand der Reaktionsprodukte auf die intermediäre Bildung von (2,6-F₂C₆H₃)XeI, bzw. 2,6-F₂C₆H₃)XeN₃ schließen. Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse der Reaktion von 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) gegenüber (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid deuten auf die Bildung von 1,4-Bis(2,6-difluorphenyl)xenon(2,3,5,6-tetrafluorbenzol) hin. Die Bildung von 1,3-F₂-2-(CF₃)C₆H₃ bei der Reaktion von (2,6-F₂C₆H₃)XeF mit (CH₃)₃SiCF₃ ist Anzeichen für das intermediäre Auftreten von (2,6-Difluorphenyl)trifluormethylxenon. Die Reaktion von [(CH₃)₄N][F₅Si(C₆H₅)] mit (2,6-Difluorphenyl)xenonfluorid führt zum NMR-spektroskopischen Nachweis einer Xenon-Verbindung, deren Eigenschaften auf die Bildung von (2,6-Difluorphenyl)phenylxenon schließen lassen.

Durch Vergleich der aus der röntgenographischen Charakterisierung von Xe(C₆F₅)₂ gewonnenen experimentellen mit berechneten Strukturdaten wird gezeigt, daß die Dichtefunktional-Methodik B3LYP zusammen mit dem korrelations-konsistenten, quasirelativistischen *triple- ζ* Basissatz SDB-cc-pVTZ zur Vorhersage von Minimalstrukturen Xenon-haltiger Moleküle geeignet ist.

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

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

ABSTRACT

The determination of the structure of $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ from X-ray powder diffraction data leads to the first direct proof of a xenon-compound with two xenon-carbon-bonds.

Fluoride catalyzed reaction of Xenondifluorid with Trimethylarylsilanes yields the hitherto unknown and not described xenon-compounds of the types $\text{Xe}(\text{Ar}_\text{F})_2$ and $\text{Ar}_\text{F}\text{XeF}$ ($\text{Ar}_\text{F} = (2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}), (2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}), (2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}), (2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2), (2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$), which are characterized on basis of ^{129}Xe - and ^{19}F -NMR-spectroscopy. Because of the deactivation of the silane with lower number of fluorine atoms at the aromate, this route gives the 2,6-Difluorphenyl-xenon-compound in low yield and is not suitable for synthesis of the Monofluorine- and Phenyl-xenon-compounds.

The Fluoride catalyzed reaction of Xenondifluoride with 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorbenzene) gives evidence for the formation of new xenon-compounds with $(\text{Xe-C}_6\text{F}_4\text{-Xe})_n$ -groups. However it is not possible to influence the composition of the different products in a sufficient way for further analysis.

The exemplary investigation of the reaction of $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$ and $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ with the aim to proof the existence of an silicate as the postulated reactive intermediate for the arylation gives indirect proof of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{F})(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})]$.

The survey of the reaction of $\text{F}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ and Xenondifluoride gives NMR-spectroscopic evidence for the formation of a new non-fluorinated xenon-species, whose properties indicate the formation of $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Xe}]^+$.

By reaction of $[(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}][\text{BF}_4]$ with $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ the new xenon-compound $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ can be synthesized, which is characterized by its NMR-spectroscopic and chemical properties. It is shown, that $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeF}$ reacts with silanes by exchange of the terminal fluorine atom to form new xenon-compounds of the type $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeX}$ ($\text{X} = \text{OCOCF}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCO}, \text{CN}, \text{C}_6\text{F}_5, (2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}), (2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$).

$(2,6\text{-Difluorphenyl})\text{xenonbromine}$ represents the first stable xenon(II)-bromine-compound, $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeNCO}$ the first xenonisocyanate and $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)$ the first assymetrical substituted xenon-aryl-compound.

Analyzing the products of the reactions of $(2,6\text{-Difluorphenyl})\text{xenonfluoride}$ with $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ and $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ gives evidence for postulating $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeI}$ and $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{XeN}_3$ as reaction intermediates.

The results of the NMR-spectroscopic investigations of the reaction of 1,4-Bis(trimethylsilyl)(2,3,5,6-tetrafluorobenzene) and (2,6-Difluorophenyl)xenonfluoride indicate the formation of 1,4-Bis(2,6-difluorophenyl)xenon(2,3,5,6-tetrafluorobenzene). The formation of 1,3-F₂-2-(CF₃)C₆H₃ as a product of the reaction of (2,6-F₂C₆H₃)XeF and (CH₃)₃SiCF₃ can be explained by the intermediate formation of (2,6-Difluorophenyl)trifluoromethylxenon. Reaction of [(CH₃)₄N][F₅Si(C₆H₅)] and (2,6-Difluorophenyl)xenonfluoride leads to the NMR-spectroscopic observation of a xenon-compound, whose properties allow to draw the conclusion that (2,6-F₂C₆H₃)Xe(C₆H₅) is formed.

By comparison of calculated structure data of Xe(C₆F₅)₂ with those determined by X-ray powder diffraction it is shown that on level of density functional theory (B3LYP) together with the correlation consistent quasirelativistic *triple- ζ* basis set SDB-cc-pVTZ it is possible to determine minimal structures of xenon-compounds.

By quantum mechanical calculations predictions of structural, thermodynamic and electronic properties of carbon-xenon-compounds are made which are in good agreement with experimental results.

The calculations of electron localization function carried out for the first time on the class of xenon-carbon-compounds show to be helpful for gaining a deeper understanding of the characteristics of xenon-element-bonding.