

**Neue Untersuchungen zur Synthese
von Perfluoralkylverbindungen
des Zinns, Antimons
und Bismuts**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Jafar Mehrabani
aus Ahar / Iran

Köln 2004

Berichterstatter: Prof. Dr. D. Naumann
Prof. Dr. G. Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 05. 2004

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1999 bis April 2004 am Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Universität zu Köln unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. D. Naumann

angefertigt, dem ich für wertvolle Anregungen, die großzügige Unterstützung und die große Freiheit, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit gewährt wurde, meinen besonderen Dank aussprechen möchte.

In gleicher Weise gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. G. Meyer für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. W. Tyyra und Frau Dr. N. Kirij, danke ich für viele anregende Diskussionen.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr. Glinka, Frau D. Naumann, A. Baum und alle Angehörige des Institutes für Anorganische Chemie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt schließlich meinen Laborkollegen, Dipl. Chem.T. Roesberg, Dipl. Chem. H. Schmidt und Dr. H. Bock für das hervorragende Arbeitsklima und die in allen Bereichen stets erfreuliche Zusammenarbeit.

Sieben soziale Sünden der Menschheit

Politik ohne Prinzipien,

Reichtum ohne Arbeit,

Genuss ohne Gewissen,

Wissen ohne Charakter,

Geschäft ohne Moral,

Wissenschaft ohne Menschlichkeit

und

Religion ohne Opfer

Mahatma Gandhi

Für Andrea, Lara und meine Familie

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

AN	Acetonitril
D	Donatormolekül
DMF	N,N-Dimethylformamid
Et	Ethyl
Glyme	1,2-Dimethoxyethan
LM	Lösungsmittel
PN	Propionitril
R	organischer Rest
R _f	Perfluororgano-Rest
RT	Raumtemperatur
TAS	Tris(dimethylamino)sulfonium-Kation
THF	Tetrahydrofuran
X	Halogenatom

NMR-Spektroskopie

br	breit
d	Dublett
dez	Dezett
δ	chemische Verschiebung
Hz	Hertz
J	Kopplungskonstante
m	Multiplett
ppm	parts per million
q	Quartett
qi	Quintett
s	Singulett
sext	Sextett
sept	Septett
t	Triplett
non	Nonett

Inhaltsverzeichnis:

1.0.0.0.	Einleitung	1
2.0.0.0.	Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse	6
2.1.0.0.	Die Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit Fluoridionen	6
2.1.1.0.	Die Darstellung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ in Glyme	7
2.1.2.0.	Die Darstellung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ in THF	8
2.1.3.0.	Versuch zur selektiven Darstellung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ in THF	11
2.1.4.0.	Die Darstellung von $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ in THF	13
2.1.5.0.	Versuch zur Isolierung des $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ aus THF	14
2.1.6.0.	Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit CsF in THF	14
2.1.7.0.	Zusammenfassende Beschreibung der Reaktionen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit Fluoriden und vergleichende Betrachtung der NMR-spektroskopischen Daten der Trimethyl(pentafluorethyl)silikate.	15
2.2.0.0.	Die Reaktionen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$	17
2.2.1.0.	Die Reaktionen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit BiBr_3	17
2.2.2.0.	Die Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$	18
2.2.3.0.	Die Umsetzung von $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$	20
2.2.4.0.	Die Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit XeF_2 in THF	20
2.2.5.0.	Die Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ in THF	21
2.2.6.0.	Versuch zur Isolierung des $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ aus THF	22
2.2.7.0.	Die Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit <i>cis</i> - $[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ in THF	24
2.2.8.0.	Die Reaktion von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ in THF	28
2.2.9.0.	Zusammenfassende Beschreibung der Reaktionen der Trimethylbis-(pentafluorethyl)silikate	31
2.3.0.0.	Alternative Darstellungsmethoden für $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$	32
2.3.1.0.	Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von BiBr_3 mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ in THF	33
2.3.2.0.	Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von AgC_2F_5 mit Bismut und mit Bismuthalogeniden	33

2.3.2.1.	Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von AgF mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si C}_2\text{F}_5$ und elementarem Bismut in Propionitril	34
2.3.2.2.	Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von AgF und $(\text{CH}_3)_3\text{Si C}_2\text{F}_5$ mit BiBr_3 in Propionitril	35
2.3.3.0.	Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ mit Bi und Cu ohne Lösungsmittel	35
2.3.4.0.	Zusammenfassung der Synthese-Verfahren für $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$	38
2.3.5.0.	Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ mit Te , Bi , Sb und Sn in Gegenwart von Cu	39
2.3.5.1.	Untersuchungen der Reaktionsrückstände	39
2.3.5.2.	Umsetzung von Cu mit $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ ohne Lösungsmittel	40
2.3.5.3.	Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von CuI mit E ($\text{E} = \text{Te}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Sn}$)	41
2.4.0.0.	Die Reaktionen von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$	42
2.4.1.0.	Die Reaktionen von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit Fluoridionen	42
2.4.1.1.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit CsF	42
2.4.1.2.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in CH_2Cl_2	43
2.4.1.3.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in THF	45
2.4.2.0.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit XeF_2	46
2.4.2.1.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit XeF_2 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	46
2.4.2.2.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit XeF_2 in SO_2F_2	48
2.4.3.0.	Reaktion von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ in Gegenwart von Fluoridionen	48
2.4.4.0.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ in Pyridin	50
2.4.5.0.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit AgF	53
2.4.6.0.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit AgNO_3	54
2.4.7.0.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{I}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$	55
2.4.8.0.	Zusammenfassung der Ergebnisse zum Reaktionsverhalten von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$	55
2.5.0.0.	Alternative Methoden zur Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$	57
2.5.1.0.	Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von $\text{AgF}/(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit Sb	58
2.5.2.0.	Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von $\text{AgF}/(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SbCl_3	59

2.5.3.0.	Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SbF_3 in DMF	59
2.5.4.0.	Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ mit elementarem Antimon und Kupfer bei 130 bis 160 °C	60
2.5.5.0.	Die Umsetzung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$	62
2.5.6.0.	Zusammenfassung der Ergebnisse zum Reaktionsverhalten von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$	63
2.6.0.0.	Versuch zur Darstellung von SnC_2F_5 -Derivaten	64
2.6.1.0.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Reaktion von AgC_2F_5 mit elementarem Zinn	68
2.6.2.0.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von AgF und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$)	70
2.6.2.1.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von AgF und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnCl_4	70
2.6.2.2.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von AgF und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnI_4	75
2.6.3.0.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnCl_4	78
2.6.4.0.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ mit elementarem Zinn in Gegenwart von Cu	79
2.6.5.0.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ durch Umsetzung von SnCl_2 mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{I}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$	82
2.6.6.0.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnF_2 in Propionitril	82
2.6.7.0.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ durch Umsetzung von $\text{AgF}/(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnCl_2	83
2.6.8.0.	Zusammenfassung	84
2.7.0.0.	Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ und AgF mit $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ in Propionitril	84
2.8.0.0.	Reaktion von $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ in THF/DMF und Versuch zur Isolierung des $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Sb}(\text{CF}_3)_4]^-$	89
3.0.0.0.	Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	92
3.1.0.0.	Die Synthese von Tris(diethylamino)phosphan	94
3.2.0.0.	Die Synthese von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$	95

3.3.0.0.	Die Synthese von BiBr ₃	97
3.4.0.0.	Darstellung von Sb(CF ₃) ₃	98
4.0.0.0.	Analyse- und Meßmethoden	100
5.0.0.0.	Experimenteller Teil	102
5.1.0.0.	Die Reaktion von (CH ₃) ₃ Si C ₂ F ₅ mit Fluoridionen	102
5.1.1.0.	Die Darstellung von [(CH ₃) ₄ N] ⁺ [(CH ₃) ₃ Si(C ₂ F ₅) ₂] ⁻ in Glyme	102
5.1.2.0.	Die Darstellung von [(CH ₃) ₄ N] ⁺ [(CH ₃) ₃ Si(C ₂ F ₅) ₂] ⁻ in THF	104
5.1.3.0.	Versuche zur selektiven Darstellung von [(CH ₃) ₄ N] ⁺ [(CH ₃) ₃ Si(C ₂ F ₅)F] ⁻ in THF	107
5.1.4.0.	Die Darstellung von [TAS] ⁺ [(CH ₃) ₃ Si(C ₂ F ₅) ₂] ⁻ in THF	109
5.1.5.0.	Versuch zur Isolierung von [TAS] ⁺ [(CH ₃) ₃ Si(C ₂ F ₅) ₂] ⁻ aus THF	109
5.1.6.0.	Die Umsetzung von (CH ₃) ₃ Si C ₂ F ₅ mit CsF in THF	111
5.2.0.0.	Die Reaktionen von [(CH ₃) ₄ N] ⁺ [(CH ₃) ₃ Si(C ₂ F ₅) ₂] ⁻	112
5.2.1.0.	Die Reaktion von [(CH ₃) ₄ N] ⁺ [(CH ₃) ₃ Si(C ₂ F ₅) ₂] ⁻ mit BiBr ₃	112
5.2.2.0.	Die Umsetzung von [(CH ₃) ₄ N] ⁺ [(CH ₃) ₃ Si(C ₂ F ₅) ₂] ⁻ mit Bi(C ₂ F ₅) ₃	114
5.2.3.0.	Die Umsetzung von [TAS] ⁺ [(CH ₃) ₃ Si(C ₂ F ₅) ₂] ⁻ mit Bi(C ₂ F ₅) ₃	115
5.2.4.0.	Die Umsetzung von [(CH ₃) ₄ N] ⁺ [(CH ₃) ₃ Si(C ₂ F ₅) ₂] ⁻ mit XeF ₂ in THF	116
5.2.5.0.	Die Umsetzung von [(CH ₃) ₄ N] ⁺ [(CH ₃) ₃ Si(C ₂ F ₅) ₂] ⁻ mit C ₂ F ₅ I in THF	117
5.2.6.0.	Versuch zur Isolierung des [(CH ₃) ₄ N] ⁺ [I(C ₂ F ₅) ₂] ⁻ aus THF	118
5.2.7.0.	Die Umsetzung von [(CH ₃) ₄ N] ⁺ [(CH ₃) ₃ Si(C ₂ F ₅) ₂] ⁻ mit <i>cis</i> -[PtCl ₂ {(P(C ₆ H ₅) ₃) ₂ } ₂] in THF	120
5.2.8.0.	Die Reaktion von [(CH ₃) ₄ N] ⁺ [(CH ₃) ₃ Si(C ₂ F ₅) ₂] ⁻ mit Sb(C ₂ F ₅) ₃ in THF	122
5.3.0.0.	Alternative Darstellungsmethoden von Bi(C ₂ F ₅) ₃	124
5.3.1.0.	Darstellung von Bi(C ₂ F ₅) ₃ durch Umsetzung von BiBr ₃ mit [(CH ₃) ₄ N] ⁺ [(CH ₃) ₃ Si(C ₂ F ₅) ₂] ⁻ in THF	124
5.3.2.0.	Darstellung von Bi(C ₂ F ₅) ₃ durch Umsetzung von AgC ₂ F ₅ mit Bismut und mit Bismuthalogeniden	124
5.3.2.1.	Darstellung von Bi(C ₂ F ₅) ₃ durch Umsetzung von AgF mit (CH ₃) ₃ SiC ₂ F ₅ und elementarem Bismut in Propionitril	124
5.3.2.2.	Darstellung von Bi(C ₂ F ₅) ₃ durch Umsetzung von AgF und (CH ₃) ₃ SiC ₂ F ₅ mit BiBr ₃ in Propionitril	126
5.3.3.0.	Darstellung von Bi(C ₂ F ₅) ₃ durch Umsetzung von C ₂ F ₅ I mit Bi und Cu ohne Lösungsmittel	126

5.3.5.0.	Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ mit Te, Bi, Sb und Sn in Gegenwart von Cu	130
5.3.5.1.	Untersuchung der Reaktions-Rückstände	130
5.3.5.2.	Umsetzung von Cu mit $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ bei 180 °C ohne Lösungsmittel	132
5.3.5.3.	Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Umsetzungen von CuI mit E (E = Te, Bi, Sb, Sn)	132
5.4.0.0.	Die Reaktionen von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$	134
5.4.1.0.	Die Reaktionen von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit Fluoridionen	134
5.4.1.1.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit CsF	134
5.4.1.2.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in CH_2Cl_2	135
5.4.1.3.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in THF	137
5.4.2.0.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit XeF_2	138
5.4.2.1.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit XeF_2 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	138
5.4.2.2.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit XeF_2 in SO_2F_2	139
5.4.3.0.	Reaktion von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ in Gegenwart von Fluoridionen	140
5.4.3.1.	Reaktion von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ im Gegenwart von CsF	140
5.4.3.2.	Reaktion von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ im Gegenwart von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$	141
5.4.4.0.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ in Pyridin	142
5.4.5.0.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit AgF	143
5.4.6.0.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit AgNO_3	144
5.4.7.0.	Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{I}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$	145
5.5.0.0.	Alternative Methoden zur Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$	146
5.5.1.0.	Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von $\text{AgF}/(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit Sb	146
5.5.2.0.	Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von $\text{AgF}/(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SbCl_3	148
5.5.3.0.	Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SbF_3 in DMF	149
5.5.4.0.	Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ mit elementarem Antimon und Kupfer bei 130 bis 160 °C	150
5.5.5.0.	Die Umsetzung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$	152
5.6.0.0.	Versuch zur Darstellung von SnC_2F_5 -Derivaten	153
5.6.1.0.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Reaktion von AgC_2F_5 mit elementarem Zinn	153

5.6.2.0.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von AgF und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$)	155
5.6.2.1.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von AgF und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnCl_4	155
5.6.2.2.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von AgF und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnI_4	160
5.6.3.0.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnCl_4	162
5.6.4.0.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ mit elementarem Zinn in Gegenwart von Cu	163
5.6.5.0.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ durch Umsetzung von SnCl_2 mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{I}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$	164
5.6.6.0.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnF_2 in Propionitril	165
5.6.7.0.	Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ durch Umsetzung von $\text{AgF}/(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnCl_2	166
5.7.0.0.	Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_3$ und AgF mit $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ in Propionitril	167
5.8.0.0.	Reaktion von $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ in THF/DMF und Versuch zur Isolierung des $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Sb}(\text{CF}_3)_4]^-$	168
6.0.0.0.	Zusammenfassung	171
7.0.0.0.	Literatur	175

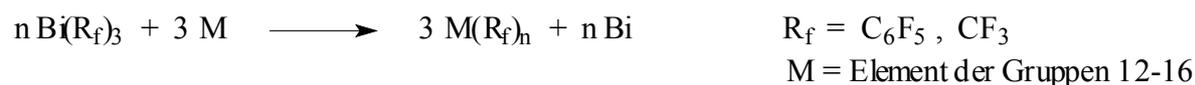
1.0.0.0. Einleitung

Mit der Synthese von CF_3I durch H. J. Emeléus et al. begann im Jahre 1948 die Perfluoralkylelement-Chemie [1].

Ein Jahr später gelang der gleichen Arbeitsgruppe erstmals die Darstellung einer Perfluoralkylmetall-Verbindung durch die Reaktion von CF_3I mit Quecksilber [2,3].

In der Folgezeit wurden zahlreiche weitere Perfluoralkyl- und Perfluorarylelement-Verbindungen dargestellt und untersucht [4-9].

Tris(perfluororgano)bismut-Derivate wurden in Transmetallierungsreaktionen mit Elementen der Gruppen 12-16 umgesetzt [5,6].



Als Überträger höherer Perfluoralkylgruppen in R_f -Übertragungsreaktionen haben sich besonders Bis(perfluoralkyl)cadmium-Verbindungen bewährt [7].

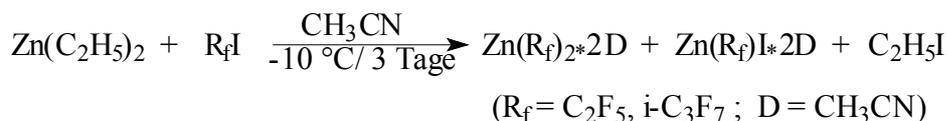
So konnten z.B. Tris(perfluororgano)bismut-Verbindungen des Typs $\text{Bi}(\text{R}_f)_3$, ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, n\text{-C}_3\text{F}_7, n\text{-C}_4\text{F}_9, n\text{-C}_6\text{F}_{13}, n\text{-C}_8\text{F}_{17}$ und C_6F_5) einfach und in hohen Ausbeuten durch Umsetzung von BiCl_3 oder BiBr_3 mit Perfluororganocadmium-Komplexen $\text{Cd}(\text{R}_f)_2 \cdot 2\text{D}$ ($\text{D} = \text{CH}_3\text{CN}$, Glyme) in aprotischen Lösungsmitteln dargestellt werden [7].

Im Hinblick auf die bei den Umsetzungen anfallenden umweltbelastenden Cadmium- oder Quecksilbersalze wurde nach weiteren Alternativen für Perfluoralkylierungs-Reagenzien gesucht.

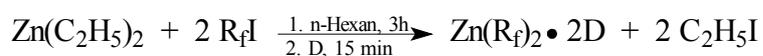
Bis(perfluoralkyl)zink-Verbindungen können als solche Perfluoralkylierungs-Reagenzien angesehen werden [8,9].

In der Literatur [8] wird ein Darstellungsverfahren für Bis(perfluororgano)zink-Verbindungen beschrieben. Die Reaktionen von Diethylzink mit CF_3I und $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ in Gegenwart von Lewis-Basen führten in quantitativen Ausbeuten zu $\text{Zn}(\text{CF}_3)_2$ - und $\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Komplexen, die als Reinstoffe isoliert werden konnten.

Aus den analogen Umsetzungen mit C₂F₅I und i-C₃F₇I konnten jedoch nur Gemische, bestehend aus Zn(R_f)₂*2D und (R_f)ZnI*2D (R_f = C₂F₅, i-C₃F₇; D = CH₃CN), erhalten werden.



Durch Variation der Reaktionsbedingungen gelang die gezielte Synthese von Bis(perfluoralkyl)zink-Verbindungen des Typs Zn(R_f)₂*2D, (R_f = C₂F₅, n-C₃F₇, n-C₄F₉, n-C₆F₁₃, n-C₇F₁₅, n-C₈F₁₇); (R_f = i-C₃F₇; Reaktionszeit 24 h); (D = CH₃CN, THF, DMSO) [9].

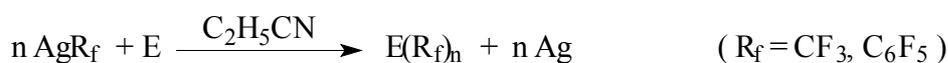


Tris(pentafluorethyl)bismut(III) wurde über eine Metathesereaktion von Bismuthalogeniden mit Bis(pentafluorethyl)zink-Addukten unter Lewis-Säure-Katalyse mittels AlBr₃ oder FeBr₃ in befriedigender Ausbeute dargestellt [10].

W. Tyrra berichtete über die Umsetzungen von (CH₃)₃SiR_f (R_f = CF₃, C₆F₅) mit AgF, welche bei Raumtemperatur in den Lösungsmitteln RCN (R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉), DMF, N-Methylimidazol und Pyridin selektiv und nahezu quantitativ zur Bildung der entsprechenden Perfluororganosilber(I)-Verbindungen führten [11,12].



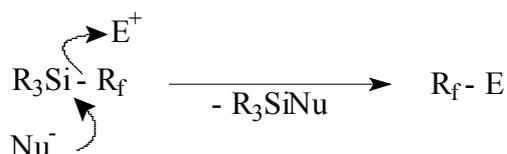
AgR_f (R_f = CF₃, C₆F₅) weist neben seinen bekannten Eigenschaften als effektives nukleophiles halogensubstituierendes Reagenz auch ein exzellentes synthetisches Potential als oxidatives Perfluororganylierungs-Reagenz auf. Diese Untersuchungen zeigen eindeutig, dass AgR_f (R_f = CF₃, C₆F₅) ein geeignetes Mittel ist, um Perfluororganylverbindungen der Elemente der Gruppe 12-16 darzustellen.



[E = Zn, Cd, Hg (n = 2), Ga, In (n = 3), Sn, Pb (n = 4), As, Sb, Bi (n = 3), Se, Te (n = 2)]

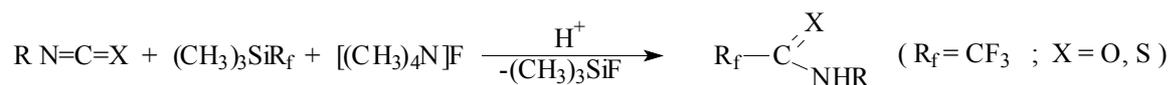
In der Literatur wird Trimethyl(trifluormethyl)silan [13] als ein sehr nützliches Reagenz für die nukleophile Trifluormethylierung verschiedener organischer und metallorganischer Elektrophile beschrieben [14].

Die Instabilität der entsprechenden Lithium- und Magnesium-Verbindungen (CF_3Li und CF_3MgX) auf der einen Seite, und die reduzierte Nukleophilie der Trifluormethyl-Derivate des Zinks, Cadmiums und Kupfers auf der anderen Seite, machen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ in einigen Fällen unverzichtbar [15,16].

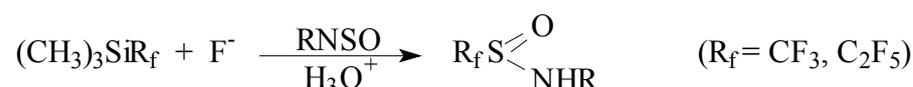


Hierbei ist das von I. Ruppert et al. 1984 dargestellte [13] und von G. K. S. Prakash et al. [14] 1989 erstmals zur Trifluormethylierung von Carbonylverbindungen verwendete Trimethyl(trifluormethyl)silan von besonderem Interesse.

Bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ in Anwesenheit von Fluoridionen mit Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten konnten N. V. Kirij et al. bei einer Reaktionstemperatur von -60 bis 20 °C in THF oder Glyme und anschließender Protonierung durch HCl die entsprechenden Trifluoracetamide und Trifluorothioacetamide mit Ausbeuten von 80 bis 95 % erhalten [17].



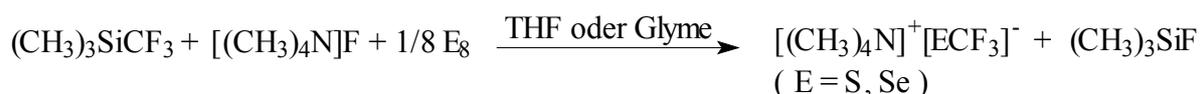
Ähnliche Perfluoralkylierungs-Reaktionen wurden an Heterokumulenen R-X=Y=Z untersucht, wobei $\text{X} = \text{N}, \text{S}$ sowie $\text{Y} = \text{C}, \text{S}$ und $\text{Z} = \text{O}, \text{S}$ in unterschiedlichen Kombinationen auftreten können [18].



Reaktionen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiR}_f$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$) mit NOCl , NO/NO_2 , SO_2 und CO_2 in Gegenwart von CsF in Glyme werden von R.P. Singh und J.M. Shreeve beschrieben [19].

Ähnliche Trifluormethylierungs-Reaktionen werden von Y.L. Yagupolskii et al. beschrieben. Hierbei werden durch intermediär generiertes Bis(trifluortrimethyl)silikat die funktionellen Gruppen C=N-R, N=C=O, N=C=S und N=S=O trifluormethyliert [20].

Durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ mit elementarem Schwefel und Selen in Gegenwart von geeigneten Fluoridionenquellen lassen sich die entsprechenden Tetramethylammoniumtrifluormethylchalkogenate darstellen [21, 22].



Weiterhin führt die analoge Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ mit Tellur in Anwesenheit von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen zum entsprechenden Tetramethylammoniumtrifluormethyltellurat(0) $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{TeCF}_3]^-$ [23].

Das Fluoridionen-initiierte Reaktionsverhalten von Trimethyl(trifluormethyl)silan gegenüber funktionellen Gruppen wurde bisher hauptsächlich in der organischen Synthese untersucht [16]. Bei diesen Reaktionen wurde als Intermediat das pentakoordinierte Trimethyl(trifluormethyl)fluorosilikat postuliert, dessen Nachweis jedoch aufbauend auf diesen Erkenntnissen erst 1999 N. Maggiorosa et al. gelang [24].



Der zweifelsfreie Nachweis dieser pentakoordinierten Silizium-Spezies und dessen Charakterisierung erfolgte anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen [24].

Hierbei wurde gezielt durch stöchiometrischen Einsatz von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ sowohl die symmetrisch substituierte $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ als auch die unsymmetrisch substituierte $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)\text{F}]^-$ -Verbindung nachgewiesen.

W. Tyrre et al. konnten durch Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ mit BiBr_3 Tris(trifluormethyl)bismut darstellen. Bei weiteren Umsetzungen von $\text{Bi}(\text{CF}_3)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ gelang es, das tetrakoordinierte Tetrakis(trifluormethyl)bismutat(III)-Anion darzustellen [25].



Bei weiteren Reaktionen von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ mit CF_3I und $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ konnten das Bis(trifluormethyl)iodat(I), $[\text{I}(\text{CF}_3)_2]^-$, und das Tris(trifluormethyl)tellurat(II), $[\text{Te}(\text{CF}_3)_3]^-$, dargestellt werden. Beide Verbindungen werden als sehr reaktive Trifluormethylierungs-Reagenzien beschrieben, da die CF_3 -Gruppen-Übertragungen schon bei sehr tiefen Temperaturen erfolgen [26].

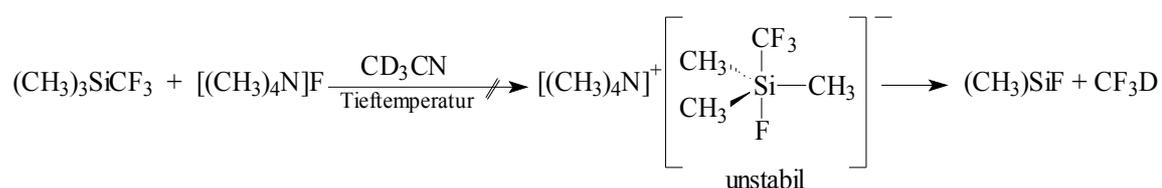
Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit soll, basierend auf den vorgestellten Arbeiten, auf den Synthesen von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ bzw. $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ und deren Reaktionsverhalten gegenüber ausgewählten Hauptgruppen-Pentafluorethyl-Element-Verbindungen, unter besonderer Berücksichtigung der Reaktionen mit $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, liegen.

Darüber hinaus sollen alternative Syntheseverfahren zur Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ und $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ entwickelt werden.

2.0.0.0. Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

2.1.0.0. Die Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit Fluoridionen

Seit 1989 sind die Möglichkeiten bekannt [13,16], $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ durch Nucleophile zu aktivieren und in der Folge CF_3 -Gruppen auf Elektrophile zu übertragen. Bei den Untersuchungen zur Reaktivität des Systems $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3 / \text{F}^-$ gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen konnte zwar dessen großes Synthesepotential als polares Trifluormethylierungsmittel aufgezeigt werden, nicht jedoch das als reaktives Intermediat gemäß folgender Gleichung postulierte pentavalente Trimethyl(trifluormethyl)fluorosilikat-Anion „ $[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}(\text{CF}_3)]^-$ “, nachgewiesen werden.



In einer weiteren Arbeit wurde das Reaktionsverhalten von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3 / \text{F}^-$ in CH_3CN von D. J. Adams et al. untersucht. Hierbei konnte lediglich $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CN})\text{F}]^-$ ^{19}F - und ^1H -NMR- sowie IR-spektroskopisch als Intermediat nachgewiesen werden [27].



1999 gelang N. Maggiorosa et al. [24] der Nachweis der pentakoordinierten Silikat-Intermediate $[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}(\text{CF}_3)]^-$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$, welche die reaktiven Zwischenstufen in fluoridinitiierten nucleophilen Trifluormethylierungen sind.

Im gleichen Jahr gelang A. A. Kolomeitsev et al. die Aufklärung der Festkörperstruktur des $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+ [(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ durch Röntgenstrukturanalyse [28].

In Anlehnung an diese Ergebnisse sollte untersucht werden, ob unter vergleichbaren Bedingungen auch Pentafluorethylsilikate zugänglich sind.

Die Reaktionen wurden in Ethern (Glyme, THF) und in Nitrilen (CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$) untersucht.

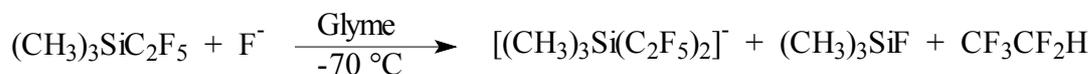
2.1.1.0. Die Darstellung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ in Glyme

Bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ im molaren Verhältnis 1 : 1 werden ^{19}F -NMR-spektroskopisch Signale bei $\delta -126,3$ ppm (s) und $\delta -78,6$ ppm (s) für die CF_2 - bzw. CF_3 -Gruppe eines Silikats vom Typ $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_{2-n}\text{F}_n]^-$ ($n = 0, 1$) detektiert, die sich signifikant von denen des Silans, $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ ($\delta_{\text{CF}_2} -132,0$ ppm, $\delta_{\text{CF}_3} -81,9$ ppm) unterscheiden. Daneben werden die Resonanzen für nicht umgesetztes $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$, für $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ sowie für $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ detektiert.

Um zu untersuchen, ob hierbei Mono- oder Bis(pentafluorethyl)silikat gebildet wird, wurde von der Probe ein ^{29}Si -NMR-Spektrum aufgenommen.

Für das $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ -Anion ist im ^{29}Si -NMR-Spektrum ein Dublett von Multipletts mit einer $^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten von etwa 234 Hz zu erwarten [24].

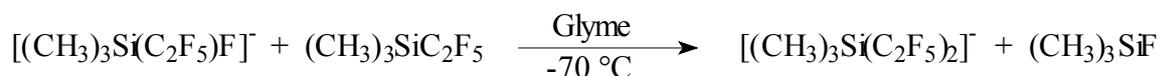
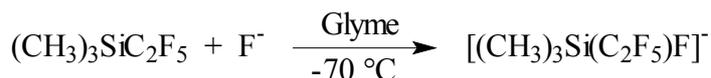
Das $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ -Anion sollte nur ein Multiplett ergeben. Im Spektrum werden drei Signale beobachtet. Bei $\delta 7,6$ ppm (m) wird ein Signal für $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ und bei $\delta 33,1$ ppm (d,m) ein weiteres Signal für $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ detektiert. Das dritte Signal bei $\delta -102,0$ ppm (m) kann dem $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ -Anion zugeordnet werden, da es sich nicht um ein Dublett, sondern um ein Multiplett handelt.



Die schlechte Löslichkeit von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in Glyme bei -70 bis -55 °C führt zu einem geringen Umsatz der Edukte.

Die aus den Integralen im ^{19}F -NMR-Spektrum bei -70 °C ermittelten molaren Verhältnisse der Produkte $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ betragen etwa 2,4 : 1,8 : 1.

Vermutlich wird zunächst $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ gebildet, welches sofort mit einem weiteren Äquivalent $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ zu $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ reagiert.



Nach 2 Stunden Reaktionszeit bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt Tetramethylammoniumfluorid zum Teil noch ungelöst vor.

Bei weiterer Temperaturerhöhung löst sich dieses bei längerer Reaktionszeit unter Violettfärbung der Lösung auf. In den ^{19}F -NMR-Spektren wird dabei eine Zunahme der Intensität der Signale für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ beobachtet.

Bei einer weiteren Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ im molaren Verhältnis 2,4 : 1 in Glyme werden in den ^{19}F -NMR-Spektren Signale bei $\delta -126,7\text{ ppm}$ (s) und $\delta -78,7\text{ ppm}$ (s) für die CF_2 - bzw. CF_3 -Gruppe des $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ detektiert. Die Kopplungskonstanten können dabei zu $301\text{ Hz } ^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{13}\text{C})$ und $287\text{ Hz } ^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_3} - ^{13}\text{C})$ bestimmt werden.

2.1.2.0. Die Darstellung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ in THF

In der Literatur [28] wird eine bessere Löslichkeit von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ in THF als in Glyme erwähnt. Gleichzeitig wird eine höhere Auflösung der ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Signale in THF beschrieben.

Eigene Beobachtungen zeigen zudem, dass für die selektive Synthese von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ eine vollständige Reaktion nur dann erreicht wird, wenn das Verhältnis von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ zu $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ mindestens 2,2 : 1 beträgt.

Bei den Umsetzungen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ im molaren Verhältnis 2,3 : 1 werden, wie erwartet, im ^{19}F -NMR-Spektrum die Signale für $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ bei $\delta_{\text{CF}_2} -126,7\text{ ppm}$ (s) und $\delta_{\text{CF}_3} -78,5\text{ ppm}$ (s) mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 301 Hz und einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_3} - ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 288 Hz detektiert. Daneben werden die Resonanzen für nicht umgesetztes $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$, für $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ und die Signale für $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ detektiert. Eine Resonanz für möglicherweise gebildetes $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ wird nicht beobachtet (siehe Abbildung 1).

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird bei $\delta -102,1\text{ ppm}$ ein Multiplett detektiert, welches $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ zugeordnet wird. Als weitere Resonanzen werden bei $\delta 7,8\text{ ppm}$ ein Multiplett für nicht umgesetztes $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ und bei $\delta 33,3\text{ ppm}$ ein Dublett für $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ mit einer $^1\text{J}(^{29}\text{Si} - ^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten von 274 Hz detektiert (siehe Abbildung 2).

^{13}C -NMR-spektroskopisch wird für die CF_2 -Gruppen des $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ bei $\delta 129,0\text{ ppm}$ ein Triplet von Quartetts mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 301 Hz und einer $^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_3} - ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 39 Hz sowie für die CF_3 -Gruppen des $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ bei $\delta 121,0\text{ ppm}$ ein Quartett von Triplets mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_3} - ^{13}\text{C})$ -

Kopplungskonstanten von 287 Hz und einer ${}^2J({}^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - {}^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 31 Hz detektiert.

Die Resonanzen für die CH_3 -Gruppen des $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ werden bei 1,2 ppm (q) mit einer ${}^1J({}^1\text{H} - {}^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 118 Hz gefunden. Des Weiteren werden in den ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die Resonanzen von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ sowie von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ detektiert (siehe Abbildung 3).

Eine Übersicht der NMR-Daten wird in Kapitel 2.1.7.0. (Tabelle 1) angegeben.

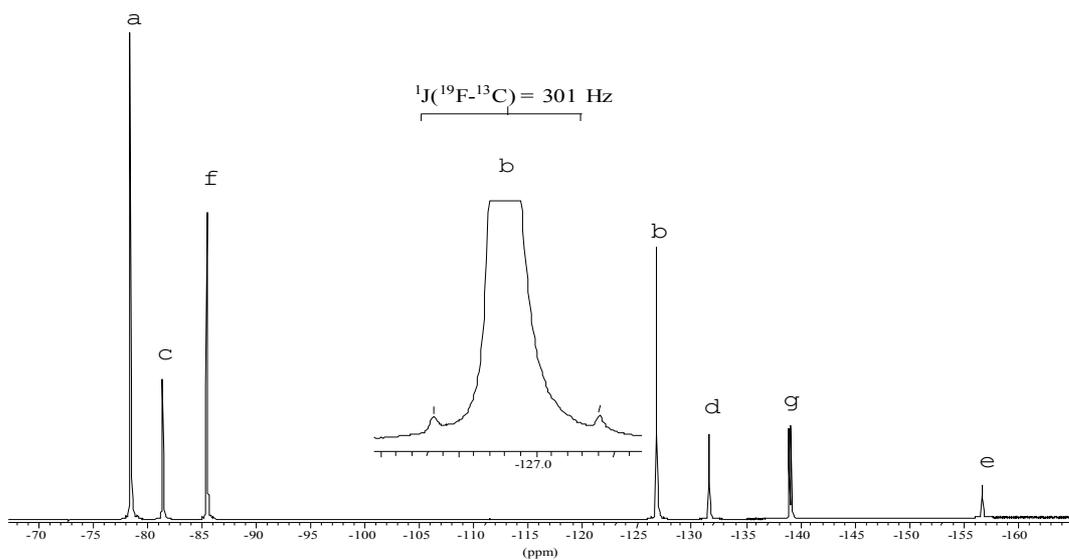


Abbildung 1 : ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von a) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$, b) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$, c) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$, d) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$, e) $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$, f) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$, g) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$

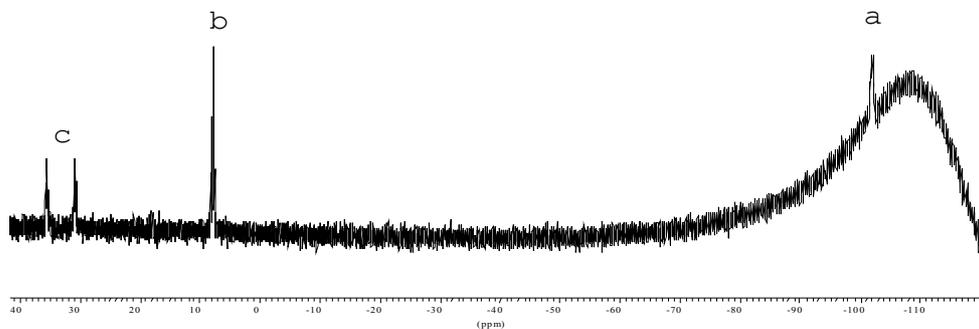


Abbildung 2 : ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von a) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$, b) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$, c) $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

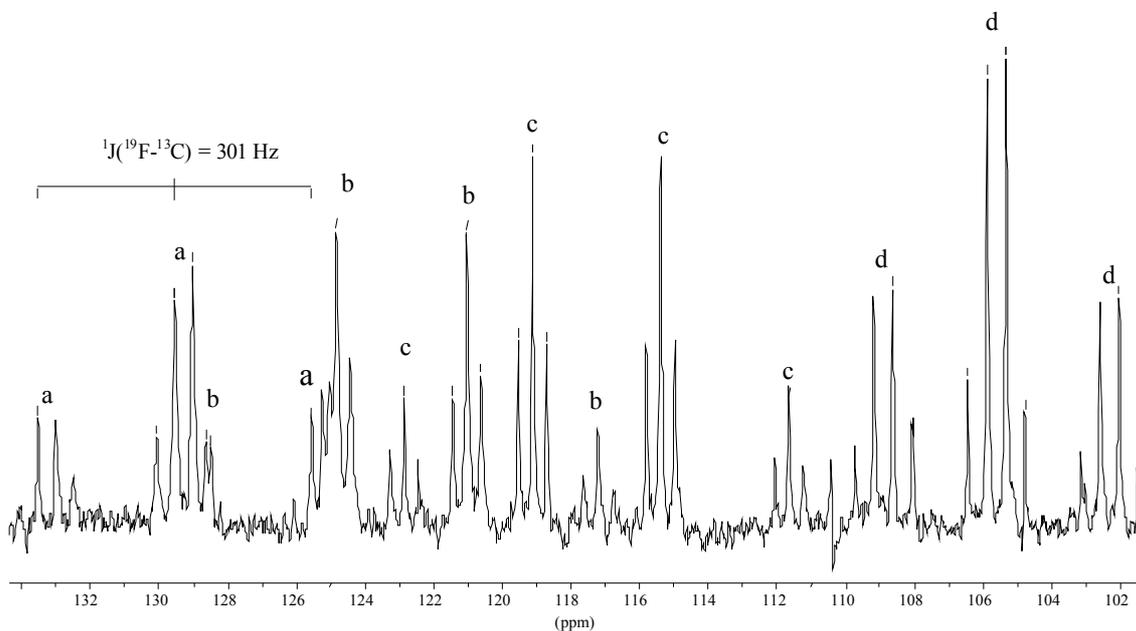
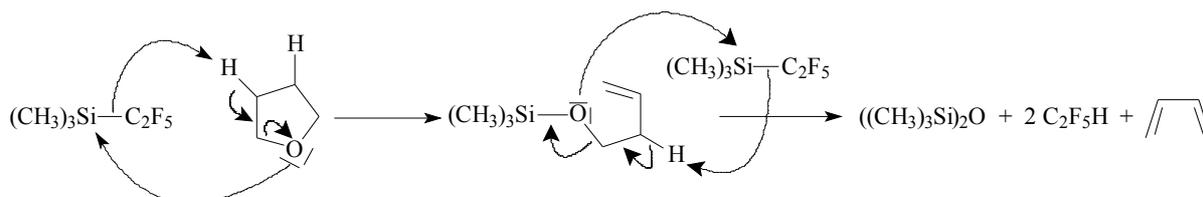


Abbildung 3: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von a) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_3)_2]^-$,
 b) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\underline{\text{C}}\text{F}_3)_2]^-$, c) $\underline{\text{C}}\text{F}_3\text{CF}_2\text{H}$, d) $\text{CF}_3\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{H}$,

Zwar führten die oben beschriebenen Reaktionen zum gewünschten Produkt, jedoch konnten hierbei ^{19}F -NMR-spektroskopisch neben den Signalen für das Silikat auch die Signale von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert werden, welches bei der Reaktion von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit dem Lösungsmittel entsteht. Der Umfang der Bildung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ und damit einhergehend von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ ist lösungsmittelabhängig und steigt generell mit zunehmender Temperatur an (siehe Kapitel 5.1.2.0.).

Die Bildung dieser Verbindungen wird in der Literatur als Konkurrenzreaktion zur Silikatbildung analog der Etherspaltung durch $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ diskutiert [29] (Schema 1).

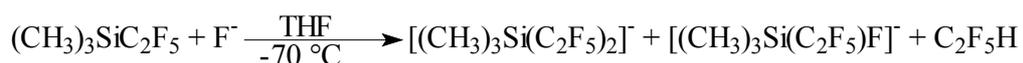


Schema 1

2.1.3.0. Versuch zur selektiven Darstellung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ in THF

Bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ im molaren Verhältnis 1 : 2,1 werden im ^{19}F -NMR-Spektrum drei Resonanzen bei $\delta_{\text{F}} -50,0$ ppm (s) und bei $\delta_{\text{CF}_2} -129,2$ ppm (s) mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 300 Hz, und bei $\delta_{\text{CF}_3} -78,5$ ppm mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_3} - ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 288 Hz für $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ detektiert, deren Integrationsverhältnis wegen Signalüberlagerungen nicht eindeutig bestimmt werden kann (siehe Abbildung 4).

Aufgrund der großen Linienbreite wird eine $^3\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F})$ -Kopplung nicht beobachtet, jedoch können, auf der Grundlage der Integrationsverhältnisse von 1 : 2 der Resonanzen bei $\delta_{\text{F}} -50,0$ ppm (s) und $\delta_{\text{CF}_2} -129,2$ ppm (s), diese dem Trimethyl(pentafluorethyl)fluorosilikat zugeordnet werden.



Unabhängig von der Menge des Fluorid-Ionen-Überschusses werden jedoch bei $\delta_{\text{CF}_2} -127,0$ ppm (s) und $\delta_{\text{CF}_3} -78,6$ ppm die Resonanzen des Trimethylbis(pentafluorethyl)silikat-Anions detektiert.

Das Integrationsverhältnis der Resonanzen von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ zu $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ beträgt 1 : 4,7.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden keine Signale für $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ beobachtet.

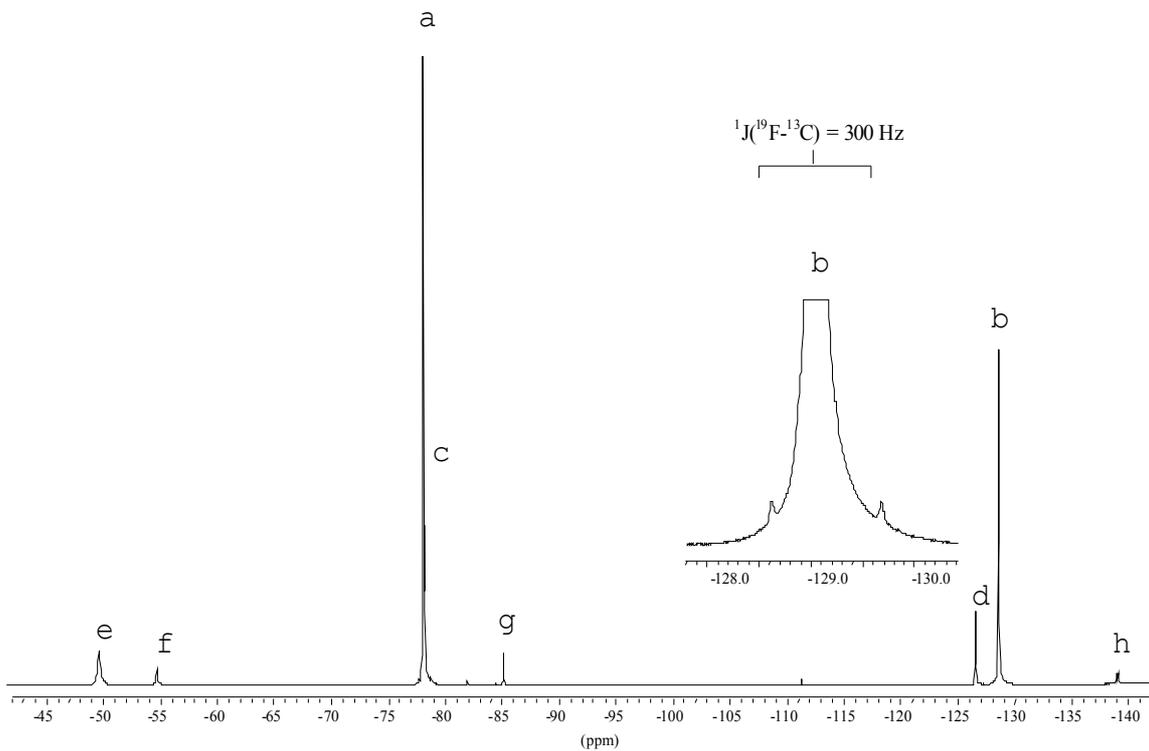


Abbildung 4 : ^{19}F -NMR-Spektrum von a) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{F}]^-$, b) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$, c) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$, d) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$, e) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{F}]^-$, f) $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$, g) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$, h) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$

^{29}Si -NMR-spektroskopisch wird bei $\delta -83,8$ ppm ein Dublett von Multipletts mit einer $^1J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten von 235 Hz detektiert, das aufgrund seiner Aufspaltung dem $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ zugeordnet wird.

Wegen der geringeren Konzentration von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ wird im ^{29}Si -NMR-Spektrum hierfür kein Signal beobachtet (siehe Abbildung 5).

Der Bildung von $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$, dessen Resonanz im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei 7,6 ppm als Multiplett mit einer $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 7 Hz detektiert wird, entspricht eine Zunahme von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ im ^{19}F -NMR-Spektrum (Schema 1) (siehe auch Kapitel 5.1.2.0.).

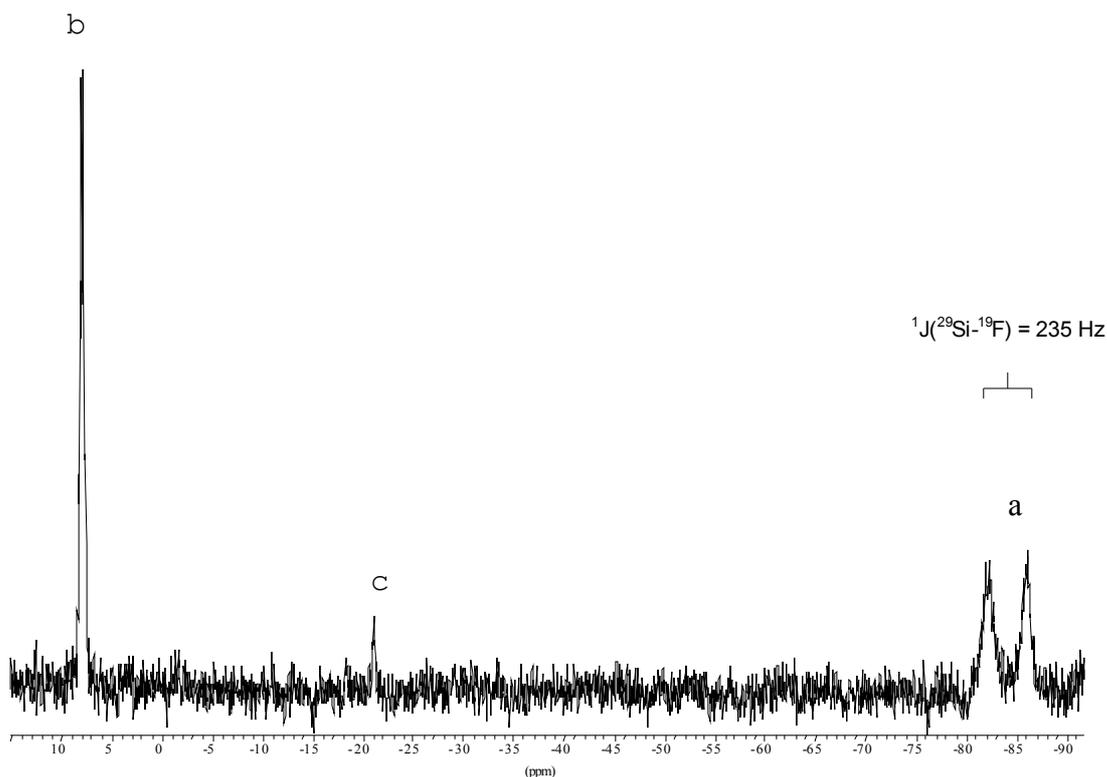


Abbildung 5 : ^{29}Si -NMR-Spektrum von a) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{F}]^-$,
 b) $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$, c) Nebenprodukt

Die ^{19}F -NMR-Spektren bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ nach 48 stündiger Lagerung der Probe bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zeigen keine neuen Resonanzen. Lediglich die Verhältnisse ändern sich. Die Intensität des Signals für $[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$ nimmt ab, während die des Signals für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ zunimmt. Dies zeigt, dass selbst bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ $[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$ langsam mit dem Solvens reagiert.

2.1.4.0. Darstellung von $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ in THF

Bei der Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit $[\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_3\text{S}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2]^-$ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in THF bildet sich in Analogie zur Umsetzung mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ das Trimethylbis(pentafluorethyl)silikat-Anion. Die Beobachtungen zeigen im Gegensatz zur Reaktion mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ eine, bezogen auf die Fluoridionen-Menge, nahezu quantitative Überführung des $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ in das $[\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_3\text{S}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ sowie eine kürzere Reaktionszeit.

Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass $[\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_3\text{S}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2]^-$ eine bessere Löslichkeit in THF aufweist als $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$.

2.1.5.0. Versuch zur Isolierung des $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ aus THF

Ähnlich wie bei den Syntheseverfahren für $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ in THF (Kapitel 2.1.1.0.) beschrieben, reagiert das unsymmetrische Silikat mit einem weiteren Äquivalent Trimethylpentafluorethylsilan zu $[\text{((CH}_3)_2\text{N)}_3\text{S}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$.

Durch Unterschichtung der Reaktionslösung mit Pentan wird ein weißer bis leicht gelblicher Feststoff erhalten. Die aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum des in THF gelösten Feststoffes bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ erhaltenen Daten stimmen mit denen der bei der Synthese von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ erhaltenen überein, was belegt, dass es sich um Tris(dimethylamino)sulfoniumtrimethyl(bispentafluorethyl)silikat handelt.

Das thermische Verhalten des Feststoffes wurde durch vorsichtiges Erwärmen einer Probe von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ auf Raumtemperatur untersucht.

Hierbei wird im Gegensatz zu $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$, welches bei etwa $-15\text{ }^\circ\text{C}$ eine langsame Zersetzung und ab $-5\text{ }^\circ\text{C}$ einen explosionsartigen Zerfall zeigt, eine höhere thermische Stabilität bis Raumtemperatur beobachtet. Ein spontaner Zerfall tritt dabei nicht auf. Es erfolgt jedoch mit der Zeit eine Zersetzung.

Bedingt durch die Feuchtigkeitsempfindlichkeit wurde bislang lediglich der Fluorgehalt des Feststoffes durch eine Elementaranalyse bestimmt, wobei eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert gefunden wurde.

2.1.6.0. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit CsF in THF

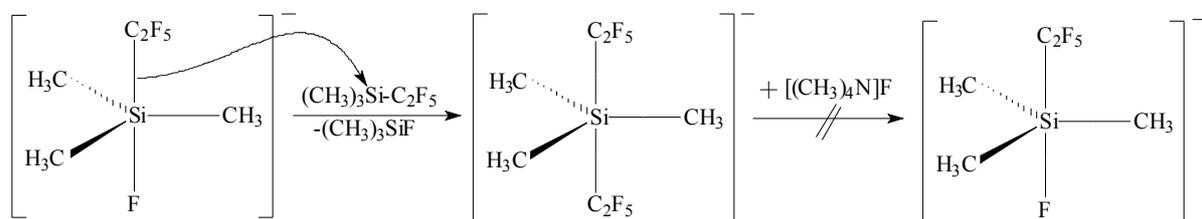
Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit CsF bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in THF führt wegen der im Vergleich zu $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ geringeren Löslichkeit von CsF in THF nicht zur Bildung von $\text{Cs}^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur färbt sich die Lösung braun, und ^{19}F -NMR-spektroskopisch werden nur noch die Signale für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert.

Bei weiteren Umsetzungen wurden CH_3CN und $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ als Lösungsmittel eingesetzt. CsF löst sich bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in diesen Lösungsmitteln ein wenig besser als in THF, jedoch tritt bei Erhöhung der Reaktionstemperatur ebenfalls Zersetzung auf, wobei sich die Lösung braun färbt. ^{19}F -NMR-spektroskopisch werden nur noch die Signale für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert.

2.1.7.0. Zusammenfassende Beschreibung der Reaktionen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit Fluoridionen und vergleichende Betrachtung der NMR-spektroskopischen Daten der Trimethyl(pentafluorethyl)silikate.

Die Trimethylbis(pentafluorethyl)silikate verhalten sich ähnlich den aus der Literatur bekannten Trimethylbis(trifluormethyl)silikaten [24]. Bei der Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ gelang in Abhängigkeit von der Stöchiometrie der eindeutige Nachweis von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$.

Beide Verbindungen konnten ^{19}F -, ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Im Vergleich mit den Reaktivitäten von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)\text{F}]^-$ bzw. $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ bei Trifluormethylierungsreaktionen ist zu erwarten, dass die pentakoordinierten Trimethyl(pentafluorethyl)silikate in Pentafluorethylierungsreaktionen eine ähnlich hohe Reaktivität zeigen sollten. Die Beobachtungen zeigen, dass analog zu den Trimethyl(trifluormethyl)silikaten $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ durch weitere Zugabe von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ zu $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ reagiert, während die Zugabe von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ zu $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ nicht zur Bildung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ führt und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ die Zwischenstufe bei der Bildung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ ist (Schema 2).



Schema 2

Bei der Auswahl der Fluoridionenquelle ist zu beachten, dass möglichst „nacktes“ Fluorid zur Bildung des Fluorosilikats, das als Transfer-Reagenz reaktiver ist als die Neutralverbindung, eingesetzt wird.

Unter den verwendeten Fluoriden $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$, $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2]^-$ und CsF haben sich $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ und $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2]^-$ als geeignete Fluoridquellen erwiesen.

Lösungsmittelfreies $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ ist bei Erwärmung bis auf Raumtemperatur kurzzeitig stabil. Hingegen wird beim entsprechenden $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ eine langsame Zersetzung ab etwa $-15\text{ }^\circ\text{C}$ und ab $-5\text{ }^\circ\text{C}$ explosionsartiger Zerfall beobachtet.

Unter den ausgewählten Lösungsmitteln eignet sich THF am besten. Allerdings zeigt $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ bei einer Temperatur von über $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in Butyronitril eine höhere Stabilität.

Der Vergleich der ^{19}F -NMR-Resonanzfrequenzen der CF_2 -Gruppe in $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$, $[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ (Tabelle 1) zeigt in dieser Reihe für die CF_2 -Gruppe eine sukzessive Verschiebung zu tieferem Feld.

Dieser Effekt kann durch eine Zunahme der Elektronendichte am Si-Zentrum erklärt werden. Dies wird durch die Hochfeldverschiebung der Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum belegt.

Die starke Zunahme der $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten der CF_2 -Gruppe von der Neutralverbindung hin zu den Silikaten entspricht der Erwartung.

In der Literatur wird dieser Effekt für $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ -Kopplungen in hochkoordinierten Verbindungen mit linearer CF_3 -Element- CF_3 -Einheit als charakteristisch beschrieben [26].

Tabelle 1: NMR-spektroskopische Daten ausgewählter $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Verbindungen

Verbindungen	$\delta(^{19}\text{F})(\text{CF}_3)$	$\delta(^{19}\text{F})(\text{CF}_2)$	$\delta(^{19}\text{F})(\text{Si-F})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\delta(^{13}\text{C})(\text{CF}_3)$	$\delta(^{13}\text{C})(\text{CF}_2)$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	-	-	-156,8	33,3	-	-
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$	-65,8	-	-	5,4	131,5	-
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}(\text{CF}_3)]^-$	-63,9	-	-50,4	-94,0	144,7	-
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$	-62,6	-	-	-112,1	141,8	-
$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$	-82,5	-132,2	-	6,77	121,5	119,5
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$	-78,5	-129,2	-50,0	-83,8	-	-
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$	-78,6	-126,7	-	-102,1	121,0	129,0

Tabelle 1 (Fortsetzung) : NMR-spektroskopische Daten ausgewählter $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Verbindungen

Verbindungen	$^1\text{J}(^{29}\text{Si} - ^{19}\text{F})$	$^2\text{J}(^{29}\text{Si} - ^{19}\text{F})$	$^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{13}\text{C})$	$^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_3} - ^{13}\text{C})$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	274	-	-	-
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$	-	36,2	-	-
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}(\text{CF}_3)]^-$	238	4,2	-	378
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$	-	6,1	-	378
$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$	-	28,0	271	285
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$	235	-	300	288
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$	-	-	301	287

Tabelle 1 (Fortsetzung) : NMR-spektroskopische Daten ausgewählter**(CH₃)₃Si-Verbindungen**

Verbindungen	² J(¹⁹ F _{CF₂} - ¹³ C)	² J(¹⁹ F _{CF₃} - ¹³ C)	³ J(¹⁹ F _{CF₃} - ¹³ C)	[Lit.]
(CH ₃) ₃ SiF	-	-	-	[30]
(CH ₃) ₃ SiCF ₃	-	-	-	[31]
[(CH ₃) ₃ SiF(CF ₃)] ⁻	-	47,3	-	[24]
[(CH ₃) ₃ Si(CF ₃) ₂] ⁻	-	-	5,1	[24]
(CH ₃) ₃ SiC ₂ F ₅	41,5	30,5	-	[32]
[(CH ₃) ₃ SiF(C ₂ F ₅)] ⁻	-	-	-	[*]
[(CH ₃) ₃ Si(C ₂ F ₅) ₂] ⁻	39,0	31,0	-	[*]

[*] = vorliegende Arbeit

Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben.

2.2.0.0. Die Reaktionen von [(CH₃)₄N]⁺[(CH₃)₃Si(C₂F₅)₂]⁻**2.2.1.0. Die Reaktionen von [(CH₃)₃Si(C₂F₅)₂]⁻ mit BiBr₃**

Bei der Reaktion von [(CH₃)₃Si(C₂F₅)₂]⁻ mit frisch sublimiertem Bismuttribromid in THF im Temperaturbereich zwischen -70 °C bis Raumtemperatur kann, wie erwartet, die Bildung von Tris(pentafluorethyl)bismut beobachtet werden.



Gleichzeitig werden im ¹⁹F-NMR-Spektrum zwei neue Resonanzen bei δ_{CF₂} -98,3 ppm (s, br) und bei δ_{CF₂} -116,8 ppm (s, br) mit einem Integrationsverhältnis von 1 : 1 im Temperaturbereich von -70 °C bis -40 °C detektiert. Vermutlich handelt es sich dabei um das [Bi(C₂F₅)₄]⁻-Anion, welches analog zur Umsetzung von [(CH₃)₃Si(CF₃)₂]⁻ mit BiBr₃ zu [Bi(CF₃)₄]⁻ gebildet wird [25].

Der Reaktionsverlauf zeigt, dass die zwei Signale bei δ_{CF₂} -98,3 ppm (s, br) und bei δ_{CF₂} -116,8 ppm (s, br) für das postulierte [Bi(C₂F₅)₄]⁻-Anion in Gegenwart von nicht-umgesetztem [(CH₃)₄N]⁺[(CH₃)₃Si(C₂F₅)₂]⁻ nur bei tiefer Temperatur detektierbar sind, und dass das System bei Erwärmung auf Raumtemperatur selektiv zu Bi(C₂F₅)₃ weiterreagiert.

Es ist ebenfalls bekannt, dass bei der Synthese von $\text{Bi}(\text{CF}_3)_3$ durch Reaktion von BiBr_3 mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ zwischenzeitlich neben $\text{Bi}(\text{CF}_3)_3$ auch $[\text{Bi}(\text{CF}_3)_4]^-$ gebildet wird, welches bei Raumtemperatur nicht stabil ist [33].

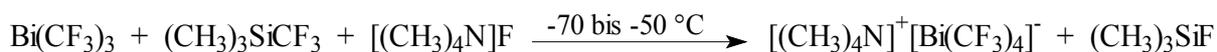
Ein bei Raumtemperatur aufgenommenes ^{19}F -NMR-Spektrum des Filtrats zeigt eine vollständige Umsetzung. Es werden Resonanzen bei $\delta_{\text{CF}_2} -100,5$ ppm (s) mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante von 328 Hz und bei $\delta_{\text{CF}_3} -82,4$ ppm (s) mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_3} - ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante von 284 Hz für $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ detektiert. Weiterhin werden die Resonanzen für $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert.

Der Vergleich dieser ^{19}F -NMR-Daten mit den in der Literatur [7] aufgeführten Werten zeigt gute Übereinstimmung. Eine lösungsmittelfreie Isolierung des $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ gelang auf diesem Syntheseweg nicht.

2.2.2.0. Die Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$

1999 berichteten W. Tyrra et al. über die Reaktion von Tris(trifluormethyl)bismut mit einem intermediär gebildeten „ $[\text{CF}_3]^{--}$ “-Anion in Diethylether, THF oder Glyme.

Bei einer Reaktionstemperatur zwischen -70 °C und -50 °C wurde ein hypervalentes Bismutat-Anion gebildet, das im ^{19}F -NMR-Spektrum als Tetrakis(trifluormethyl)bismutat identifiziert wurde. Es wird berichtet, dass dieses Bismutat, trotz der hohen Reaktivität gegenüber aprotischen Lösungsmitteln, ein exzellentes Trifluormethylierungs-Reagenz im untersuchten Temperaturbereich darstellt [25].



Betrachtet man die zu $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ analoge, neutrale Cadmium- oder Quecksilberverbindung, so wird beim Übergang zu den Cadmaten bzw. Mercuraten eine deutlich erhöhte Reaktivität bei polaren Perfluoralkylierungsreaktionen festgestellt [34,35].

Entsprechend sollte die Verwendung des Tetrakis(pentafluorethyl)bismutats zu einer höheren Reaktivität, im Vergleich zur neutralen Bismutverbindung, führen.

Daher soll zunächst untersucht werden, ob die Darstellung von $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$, analog zur oben beschriebenen Synthese möglich ist.

Bei der Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ im Verhältnis 1 : 1,1 : 2,3 werden im ^{19}F -NMR-Spektrum der THF-Lösung neben den Resonanzen für die Edukte und denen des nicht umgesetzten Silikats zwei weitere intensitätsschwache Signale bei $\delta_{\text{CF}_2} -117,0$

(s, br) ppm und δ_{CF_2} –98,1 (s, br) ppm detektiert. Die Integration der beiden ^{19}F -NMR-Signale liefert ein Verhältnis von etwa 1:1.

Um einen vollständigen Umsatz zu erreichen, wird der Reaktionsansatz auf –55 °C erwärmt und erneut ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum können keine Änderungen im Vergleich zur Reaktion bei –70 °C festgestellt werden.



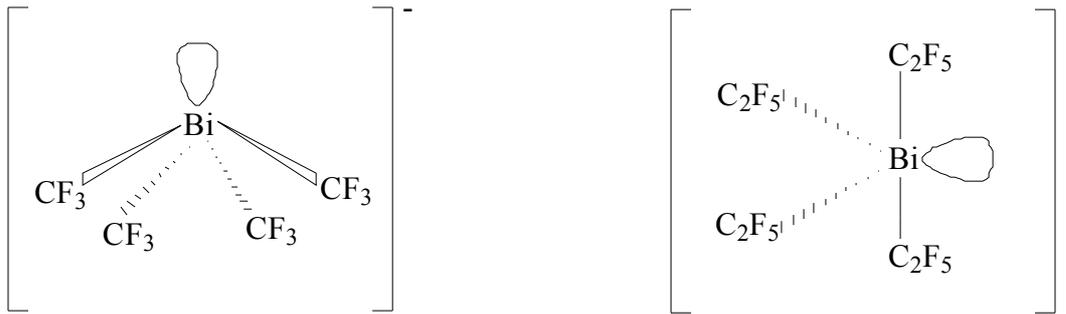
Um im ^{19}F -NMR-Spektrum eindeutig die Resonanzen für $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ von denen des möglicherweise gebildeten Bismutats unterscheiden zu können, wurde dem Ansatz bei –55 °C erneut $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ zugemischt und die Probe ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht

Während die Intensität des Signals für $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ abnimmt, steigt die Intensität des Signals für das postulierte $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$ in geringem Maße an. Es werden weitere Signale für nicht umgesetztes $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ neben Signalen für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert. Bei der Erwärmung der Probe auf Raumtemperatur werden nur noch Signale für $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ neben Signalen für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert.

Die gleichen Resonanzen für das postulierte $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$ werden, wie in Kapitel 5.2.1.0. beschrieben, auch bei der Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)silikat mit BiBr_3 bei einer Reaktionstemperatur zwischen –70 bis –40 °C beobachtet. Nach der Erwärmung des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur unter Bildung des $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ sind diese Signale nicht mehr zu detektieren.

Es ist anzunehmen, dass $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$, analog zur Bildung von $[\text{Bi}(\text{CF}_3)_4]^-$ durch Reaktion von $\text{Bi}(\text{CF}_3)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$, gebildet wird. Den beiden breiten Resonanz-Signalen im ^{19}F -NMR-Spektrum mit einem Integrationsverhältnis von etwa 1 : 1 bei δ_{CF_2} –117,0 ppm und δ_{CF_2} –98,5 ppm können jeweils zwei axiale und zwei äquatoriale CF_2 -Gruppen zugeordnet werden. Dies entspricht einer ψ -trigonal-bipyramidalen Anordnung, welche durch das VSEPR-Model für ein AB_4E -System vorhergesagt wird (siehe Schema 3).

Die beiden äquatorialen CF_2 -Gruppen zeigen ähnliche chemische Verschiebungen wie bei der Neutral-Verbindung $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$. Dagegen wird für die axialen CF_2 -Gruppen im ^{19}F -NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung beobachtet. Eine solche Hochfeldverschiebung der axialen Liganden wird auch bei ähnlichen Molekülen mit linearen $\text{CF}_3\text{-E-CF}_3$ -Einheiten wie z.B. $[\text{I}(\text{CF}_3)_2]^-$, $[\text{Te}(\text{CF}_3)_3]^-$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ beobachtet [26].



Schema 3: Mögliche Strukturen von $[\text{Bi}(\text{CF}_3)_4]^-$ und $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$

2.2.3.0. Die Umsetzung von $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$

Unter der Annahme, dass ein großes Kation mit delocalisierter positiver Ladung zur Stabilisierung des gebildeten Bismutats im Feststoff führen wird, wurde als Fluoridionenquelle $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2]^-$ eingesetzt.

Die ^{19}F -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen keine Änderung im Vergleich zur Reaktion von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden ebenfalls zwei intensitätsschwache Signale bei $\delta_{\text{CF}_2} -116,7$ ppm und $\delta_{\text{CF}_2} -97,8$ ppm für die CF_2 -Gruppen des $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$ -Anions neben den Resonanzen für die Edukte detektiert.

2.2.4.0. Die Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit XeF_2 in THF

Um zu überprüfen, ob Trimethylbis(pentafluorethyl)silikat sich eignet, XeF_2 polar zu pentafluorethylieren, wurde eine entsprechende Reaktion in THF durchgeführt.

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ wurde bei -90 °C mit XeF_2 in THF umgesetzt. Nach 30 Minuten Reaktionszeit bei -70 °C wurde die Probe ^{19}F - bzw. ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch untersucht.



Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Suspension zeigt die Resonanzen von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$. Die Resonanz für XeF_2 wird nicht detektiert. Signale für C_2F_6 oder C_4F_{10} als Produkte des Zerfalls von FXeC_2F_5 oder $\text{Xe}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ werden ebenfalls nicht beobachtet.

Im ^{129}Xe -NMR-Spektrum wird nach 15 Stunden Messzeit nur das Signal für elementares Xenon detektiert.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden nach 15 Stunden mehrere intensitätsschwache Resonanzen im Bereich von -53 ppm bis -100 ppm neben $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert. Ein Signal für C_2F_6 wird nicht beobachtet. Bei δ_{CF_2} $-127,5$ ppm und bei δ_{CF_3} $-81,5$ ppm werden hingegen zwei Signale mit geringen Intensitäten detektiert, welche C_4F_{10} zugeordnet werden können.

2.2.5.0. Die Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ in THF

Die Reaktivität von $[\text{I}(\text{CF}_3)_2]^-$ als polares Trifluormethylierungsmittel wird den Silikaten $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)\text{F}]^-$ gleichgestellt. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen wurde sogar eine höhere Reaktivität beschrieben [26].



Daher lag es nahe, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$ in Analogie zu $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{I}(\text{CF}_3)_2]^-$ darzustellen und dessen Reaktionsverhalten gegenüber $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ zu untersuchen (Kapitel 2.4.7.0.).

Bei der Reaktion von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ in THF kann, wie erwartet, die Bildung des Bis(pentafluorethyl)iodats(I) als Hauptprodukt beobachtet werden.



Der Reaktionsverlauf zeigt, dass eine selektive, lediglich von den stöchiometrischen Verhältnissen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ zu $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ abhängige Produktbildung möglich ist.

^{19}F -NMR-spektroskopisch werden Resonanzsignale bei δ_{CF_2} $-111,4$ ppm (s) mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{13}\text{C})$ - Kopplungskonstanten von 341 Hz und bei δ_{CF_3} $-82,4$ ppm (s) mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_3} - ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 285 Hz für das $[\text{I}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ -Anion detektiert.

Des Weiteren werden die Resonanzen für $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ beobachtet. Insbesondere wird eine extreme Hochfeldverschiebung der CF_2 -Gruppe von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{I}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ bei δ_{CF_2} $-111,4$ ppm im Vergleich zu $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ bei δ_{CF_2} $-73,4$ ppm beobachtet. Auffallend ist auch die relativ große $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante von

341 Hz im $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{I}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ im Vergleich zu $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 312 Hz.

Dieses wird in der Literatur durch die Struktur der Moleküle $[\text{Te}(\text{CF}_3)_3]^-$ und $[\text{I}(\text{CF}_3)_2]^-$ sowie des Anions $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ begründet, die eine lineare $\text{F}_3\text{C-E-CF}_3$ -Einheit aufbauen und Beispiele für Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindungen (3c-4e) darstellen [26].

2.2.6.0. Versuche zur Isolierung des $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{I}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ aus THF

Das symmetrische Silikat $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ reagiert mit einem Äquivalent Pentafluoriodethan zu $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{I}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$, welches durch Unterschichten des Reaktionsgemisches mit Pentan als weißer Feststoff gefällt werden kann. Die flüchtigen Komponenten werden abkondensiert. Um sicherzustellen, dass während der Isolation keine Zersetzung eingetreten ist, werden sowohl die Reaktionslösung als auch der bei -70°C in THF- d_8 aufgenommene Feststoff NMR-spektroskopisch untersucht.

Die erhaltenen ^{19}F -NMR-Daten stimmen mit den in Kapitel 2.2.5.0. beschriebenen überein. Eine Zersetzung des Iodates während der Isolation kann somit ausgeschlossen werden.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum des gelösten Feststoffes weist nur zwei Signale bei $\delta_{\text{CF}_2} -111,7$ ppm (s) mit einer Kopplungskonstanten von 341 Hz und bei $\delta_{\text{CF}_3} -82,6$ ppm (s) mit einer Kopplungskonstanten von 284 Hz auf (siehe Abbildung 6).

Ferner wurde von der Lösung des Feststoffes in THF- d_8 ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen.

Dabei werden lediglich drei Resonanzen bei $\delta_{\text{CF}_3} 122,9$ ppm, bei $\delta_{\text{CF}_2} 115,3$ ppm und bei $\delta_{\text{CH}_3} 54,8$ ppm beobachtet. Das Signal bei $\delta_{\text{CF}_3} 122,9$ ppm erscheint aufgrund der ^1J -Kopplung zu den drei benachbarten Fluoratomen der CF_3 -Gruppe von 283 Hz und der ^2J -Kopplung mit den zwei Fluoratomen der CF_2 -Gruppe von 30 Hz näherungsweise als Quartett von Triplets (siehe Abbildung 7).

Die Resonanz bei $\delta_{\text{CF}_2} 115,3$ ppm erscheint stark verbreitert und weist außerdem einen komplexen Habitus auf. Zwar kann die ^1J -Kopplung zu 340 Hz bestimmt werden, die kleinere ^2J -Kopplung ist aufgrund der Verbreiterung der Signalgruppe nicht bestimmbar. Als Ursache für die auffällige Erhöhung der Halbwertslinienbreite kann das Quadrupolmoment des Iods ($I = 5/2$) in Betracht gezogen werden. Zusätzlich sollte auch eine ^2J -Kopplung zu den zwei Fluoratomen der zweiten CF_2 -Gruppierung auftreten, so wie sie bei $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{I}(\text{CF}_3)_2]^-$ beobachtet wird [26]. Diese ist jedoch aufgrund der Signalverbreiterung nicht detektierbar.

Das dritte Signal bei δ_{CH_3} 54,8 ppm (q) mit einer $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 145 Hz kann dem $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ -Kation zugeordnet werden, z.B. [21,22].

Zur Bestätigung der Annahme, dass die Kopplungen tatsächlich durch Fluoratome verursacht werden, wird zusätzlich ein DEPT-135- $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Dabei werden lediglich Singulets für die CF_3 - und CF_2 -Gruppen bei den oben angegebenen chemischen Verschiebungen detektiert.

Das thermische Verhalten des Feststoffes wurde durch vorsichtiges Erwärmen einer Probe von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ auf Raumtemperatur in einer Argon-Atmosphäre untersucht.

Hierbei tritt kein spontaner Zerfall bei einer bestimmten Temperatur auf. Die Probe erweist sich bei Raumtemperatur kurzzeitig stabil, jedoch erfolgt nach etwa 30 Minuten Zersetzung.

Bedingt durch die Hydrolyseempfindlichkeit wurde bislang lediglich der Fluorgehalt des Feststoffes durch Elementaranalyse bestimmt, wobei eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert gefunden wurde.

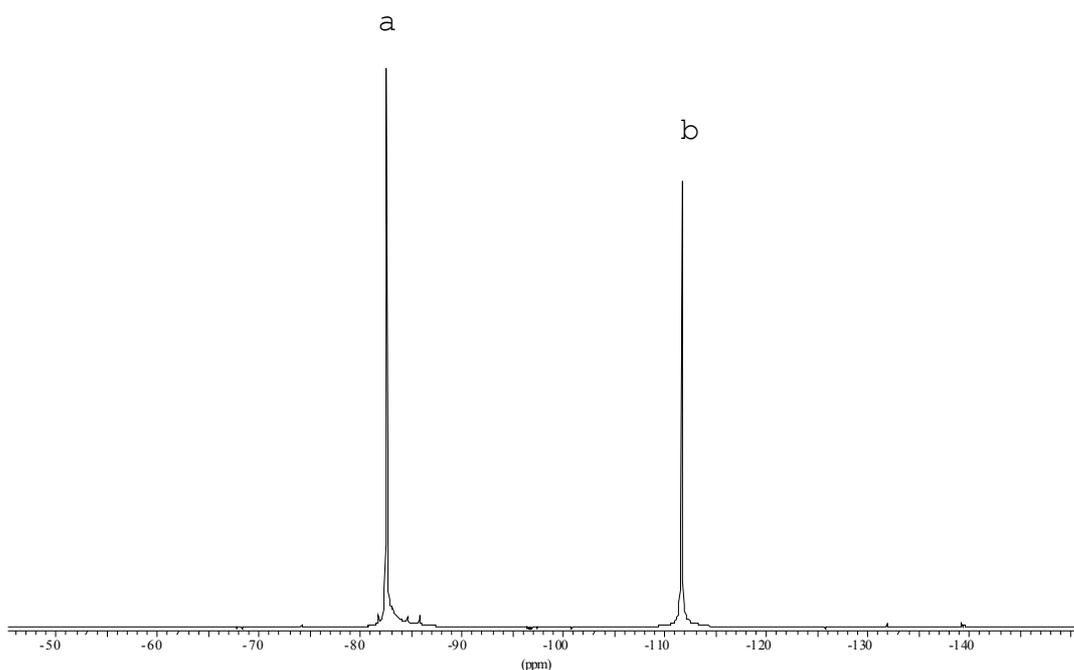


Abbildung 6 : ^{19}F -NMR-Spektrum von a) $[\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$, b) $[\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$,

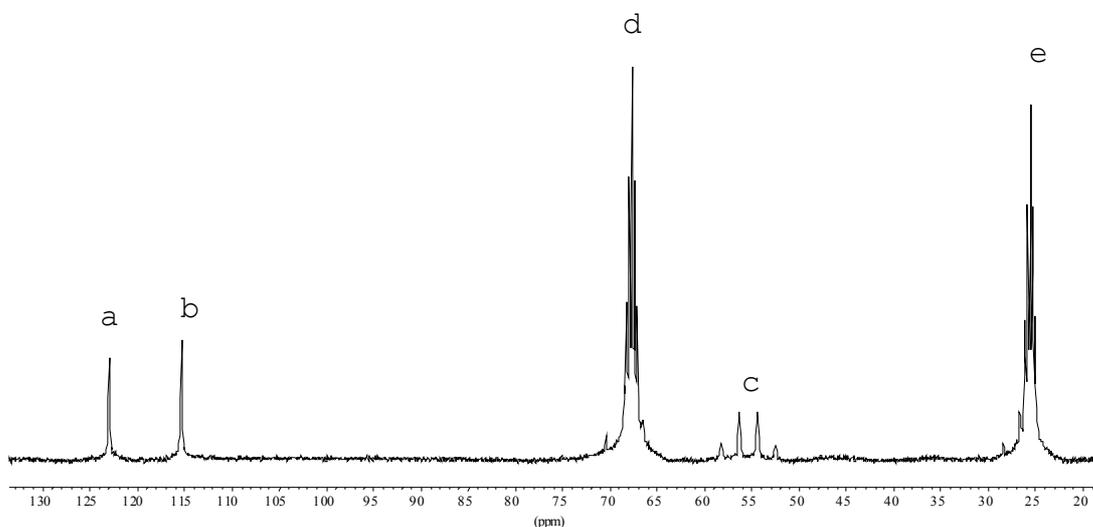


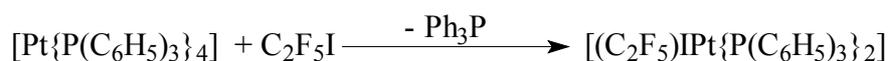
Abbildung 7 : $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von a) $[\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$, b) $[\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$,
c) $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$, d, e) Lösungsmittel THF- d_8

2.2.7.0. Die Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit *cis*- $[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ in THF

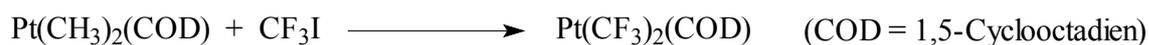
In der Literatur sind zahlreiche Darstellungsmethoden für Alkyl-Platin(II)- bzw. Alkyl-Platin(IV)-Verbindungen unter Verwendung von Grignard- oder Lithium-Reagenzien beschrieben [36,37].

Die entsprechenden Fluoralkylkomplexe lassen sich jedoch auf diesem Syntheseweg nicht darstellen.

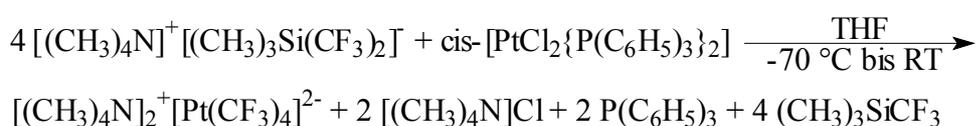
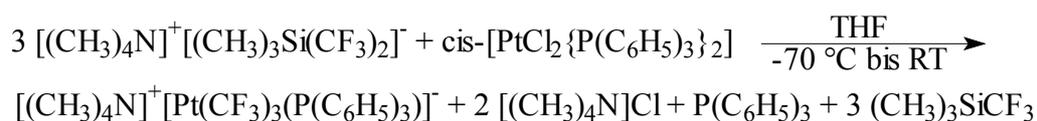
Fluoralkylplatin(II)-Komplexe werden z.B. durch oxidative Addition von Perfluoriodalkanen an Platin(0)-Verbindungen synthetisiert [38].



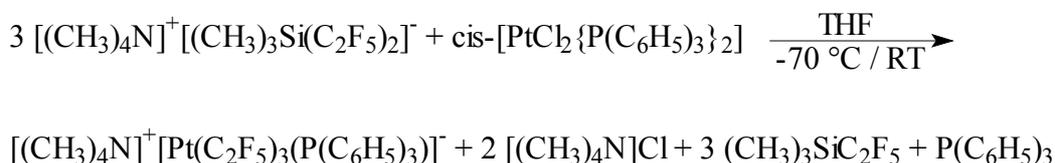
1973 gelang H. Clark und L. Manzer, durch Umsetzung von Methylplatin(II)-Komplexen mit Trifluoriodmethan die entsprechenden *cis*- $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_2\text{L}_2]$ -Verbindungen zu synthetisieren [39].



Auf einem anderen Syntheseweg gelang D. Naumann et al. erstmalig die Darstellung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Pt}(\text{CF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2^+[\text{Pt}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ durch Umsetzung von $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in THF [40].

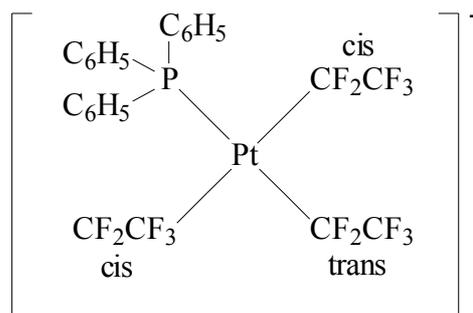


Analog zu diesem Syntheseverfahren konnte in der vorliegenden Arbeit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$ dargestellt werden, jedoch blieben alle Versuche, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2^+[\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^{2-}$ zu synthetisieren, erfolglos.



Bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ mit $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ im Verhältnis von 3 : 1 in THF im Temperaturbereich von $-60\text{ }^\circ\text{C}$ bis Raumtemperatur wurde ein farbloses Pulver erhalten, das sich sehr schlecht in THF, jedoch sehr gut in DMF löst.

Die elementaranalytische Untersuchung des Fluoridgehalts zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert für ein 1:1-Gemisch aus $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$ (Schema 4).



Schema 4: Struktur von $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$

Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden nur zwei Resonanzen für die cis-ständigen (zu $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) C_2F_5 -Gruppen und zwei Signale für die trans-ständige (zu $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) C_2F_5 -Gruppe in $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$ detektiert.

Bei $\delta_{\text{CF}_2} -101,2$ ppm wird ein Signal für die CF_2 -Gruppen des trans-ständigen C_2F_5 -Liganden in $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Pt}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$ beobachtet, welches durch die Kopplung zum Phosphoratom des Triphenylphosphan-Liganden dublettiert wird. Der Wert der Kopplungskonstanten für die $^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{195}\text{Pt})$ -Kopplung beträgt 412 Hz, der der $^3\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{31}\text{P})$ -Kopplung 32 Hz.

Bei $\delta_{\text{CF}_2} -95,2$ ppm wird ein Signal für die CF_2 -Gruppen des cis-ständigen C_2F_5 -Liganden (zu $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) in $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Pt}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$ detektiert, das ebenfalls die entsprechende Aufspaltung zum Dublett zeigt. Die Kopplungskonstanten betragen für die $^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{195}\text{Pt})$ -Kopplung 402 Hz und für die $^3\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{31}\text{P})$ -Kopplung 9 Hz. (siehe Abbildung 8).

Ein Vergleich der Kopplungskonstanten der cis-ständigen C_2F_5 -Gruppen (zu $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) und der trans-ständigen C_2F_5 -Gruppe (zu $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) bezüglich der $^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten zeigt eine Vergrößerung um 10 Hz für die trans-ständige C_2F_5 -Gruppe.

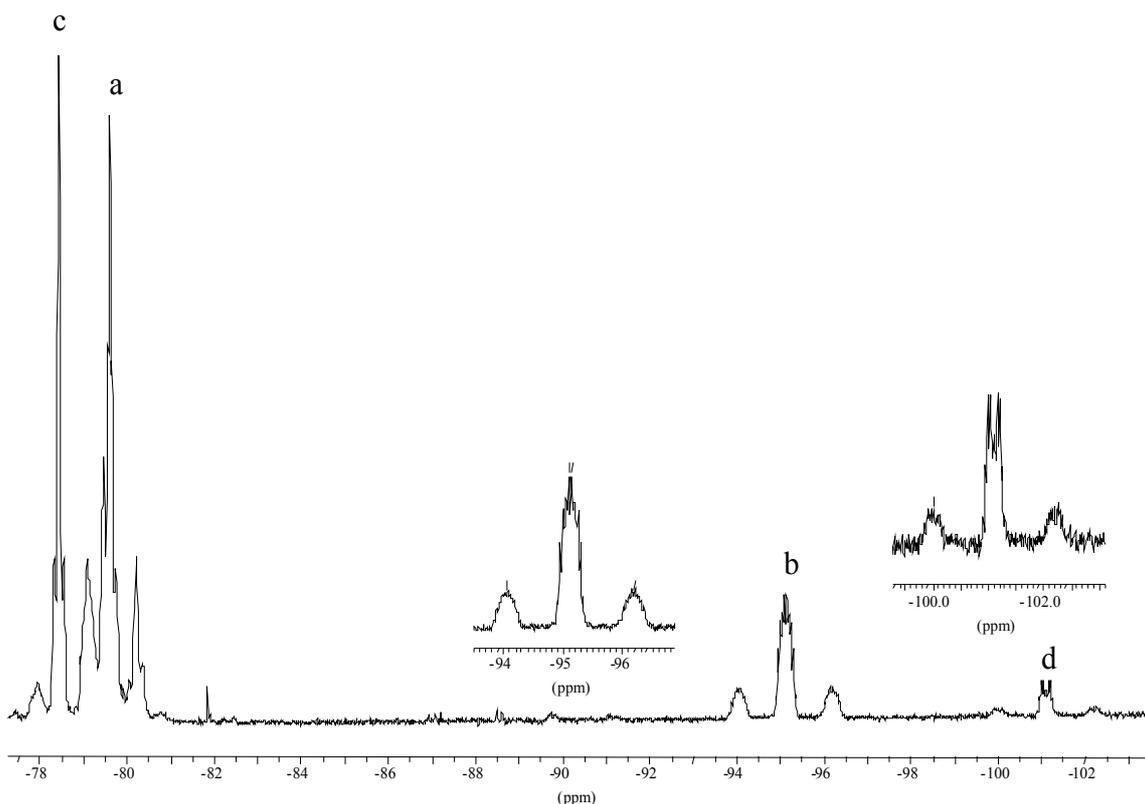


Abbildung 8 : ^{19}F -NMR-Spektrum von a) $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$,
 b) $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$, c) $\text{trans}[\text{Pt}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$,
 d) $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$

Im $^{195}\text{Pt}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in DMF bei Raumtemperatur werden nur zwei Signale beobachtet (siehe Abbildung 9).

Bei $\delta_{\text{Pt}} -4122$ ppm wird ein Signal detektiert, welches durch die Kopplung zum Phosphoratom des Triphenylphosphan-Liganden dublettiert wird. Die Kopplungskonstante für die $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})$ -Kopplung beträgt 2179 Hz.

Ebenfalls wird ein Signal bei $\delta_{\text{Pt}} -4396$ ppm (t) mit einer $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten von 3674 Hz detektiert. Dieses Signal wird der Ausgangsverbindung $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ zugeordnet.

Dies kann dadurch erklärt werden, dass $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ in THF sehr schwer löslich ist und deshalb vom ebenfalls schwerlöslichen Produkt nicht abgetrennt werden konnte.

Die extreme Verkleinerung der $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten des Produkts, im Vergleich zu jener des Edukts, ist auffällig.

Eine Betrachtung der Literaturwerte für die $^1J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstante zeigt, dass die anionischen Platin-Verbindungen immer kleinere Kopplungen aufweisen als die entsprechenden Neutralverbindungen [38-40].

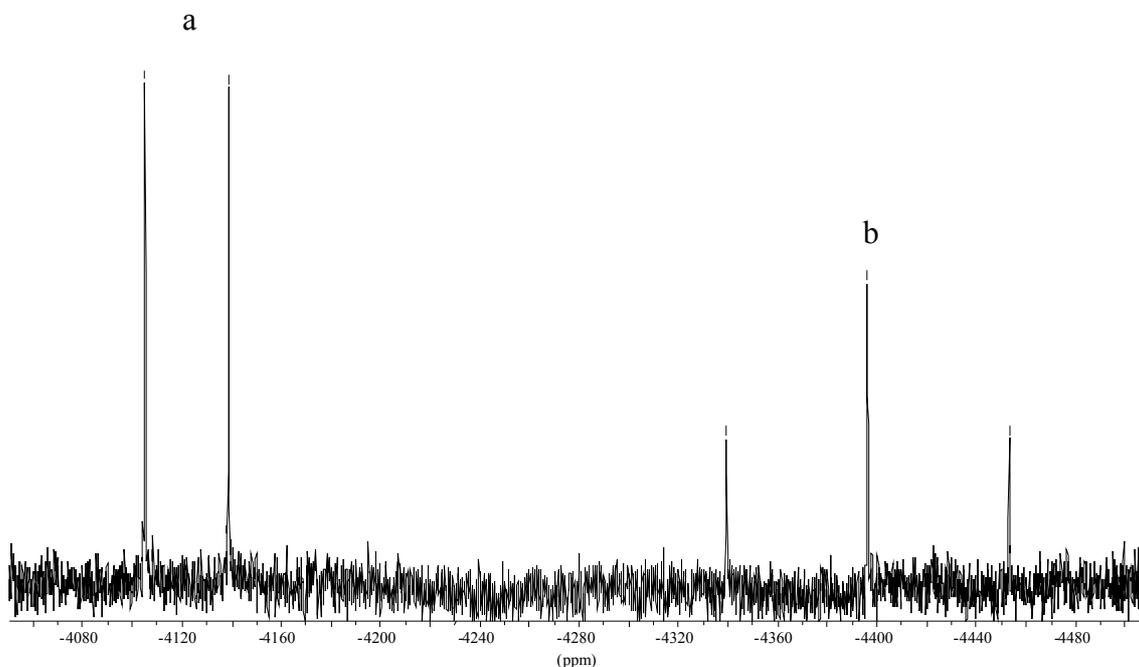
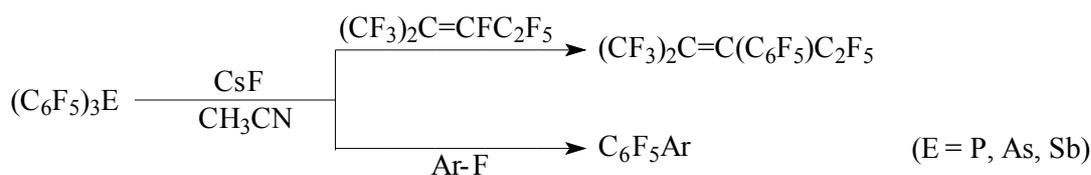


Abbildung 9 : $^{195}\text{Pt}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von a) $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$,
b) $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$

2.2.8.0. Die Reaktion von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$ mit $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ in THF

1994 berichteten A. O. Miller und G. G. Furin über neue nukleophile Arylierungs-Reagenzien.

Durch Umsetzung von $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) mit CsF in Acetonitril wird intermediär $[\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}]^-$ gebildet, welches die Substitution eines Fluorids gegen eine C_6F_5 -Gruppe ermöglicht [41].



Ein nennenswerter Unterschied in der Reaktivität der Verbindungen $E(C_6F_5)_3$ ($E = P, As, Sb$) wurde nicht beobachtet. Die Reaktivitäten sind vergleichbar mit denen von $Bi(C_6F_5)_3$ [41] und $(CH_3)_3SiC_6F_5$ [42].

Im Gegensatz zu den postulierten Anionen des Typs $[E(C_6F_5)_3F]^-$ sind $[E(C_6F_5)_4]^-$ -Anionen mit ($E = P, As, Sb$) jedoch bis heute nicht beschrieben worden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Bildung von $[Bi(C_2F_5)_4]^-$ durch Umsetzung von $Bi(C_2F_5)_3$ mit $[(CH_3)_4N]F/(CH_3)_3SiCF_2CF_3$ in Analogie zu $[Bi(CF_3)_4]^-$ [25] und $[Sb(CF_3)_4]^-$ (Kapitel 2.8.0.0.) untersucht.

Demnach stellt sich die Frage, ob $Sb(C_2F_5)_3$ in Analogie zu $Bi(C_2F_5)_3$ bei der Umsetzung mit $[(CH_3)_4N]F/(CH_3)_3SiCF_2CF_3$ einen ähnlichen Reaktionsverlauf zeigt.

Wie aus den Tabellen 2 und 3 hervorgeht, folgen die ^{19}F -NMR-Verschiebungen der CF_2 -Gruppe von Pentafluorethylelement-Halogeniden dem gleichen Trend, wie die der CF_3 -Gruppen bei den Trifluormethylelement-Halogeniden.

Demnach zeigen die Verbindungen in der Reihe $Sb(C_2F_5)X_2$, $Sb(C_2F_5)_2X$, ($X = F, Cl, Br, I$) $Sb(C_2F_5)_3$ eine mit zunehmender Substitution von Halogenen gegen C_2F_5 -Gruppen einhergehende Tieffeldverschiebung.

Eine Tieffeldverschiebung der CF_2 -Gruppen wird ebenfalls beobachtet, wenn bei gleicher Anzahl von C_2F_5 -Gruppen ein leichtes gegen ein schweres Halogen ersetzt wird.

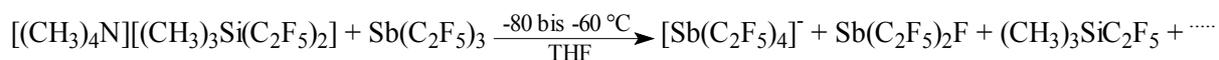
Bei der Reaktion von $[(CH_3)_4N]F/(CH_3)_3SiCF_2CF_3$ mit $Sb(C_2F_5)_3$ in THF bei -70 bis -60 °C werden im ^{19}F -NMR-Spektrum neben den Resonanzsignalen von $(CH_3)_3SiCF_2CF_3$ und $(CH_3)_3SiF$ weitere Signale bei $\delta_{CF_2} -110,6$ ppm (s, br) und bei $\delta_{CF_3} -81,6$ ppm (s) detektiert.

Aufgrund der Hochfeldverschiebung der CF_2 -Gruppe um etwa 5 ppm gegenüber der Neutralverbindung $Sb(C_2F_5)_3$ kann das Signal bei $\delta_{CF_2} -110,6$ ppm einem postulierten $[Sb(C_2F_5)_4]^-$ zugeordnet werden.

Im Gegensatz zum ^{19}F -NMR-Spektrum des postulierten $[Bi(C_2F_5)_4]^-$ -Anions, wo zwei Signale für axiale bzw. äquatoriale CF_2 -Gruppen detektiert werden, wird beim $[Sb(C_2F_5)_4]^-$ -Anion nur ein Signal bei $\delta_{CF_2} -110,6$ ppm für die CF_2 -Gruppen beobachtet. Dieses kann dadurch erklärt werden, dass die Berry-Rotation bei der Mess-Temperatur von -70 °C noch nicht eingefroren ist, so dass für die CF_2 -Gruppen des $[Sb(C_2F_5)_4]^-$ -Anions nur ein breites Signal beobachtet wird.

Zwei weitere Resonanzen mit sehr geringen Intensitäten werden bei $\delta_{CF_2} -118,1$ ppm und bei $\delta_{CF_3} -81,9$ ppm (s) detektiert.

Unter Berücksichtigung der Literaturdaten (Tabelle 2) und der Mess-Temperatur liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}$ handelt.



Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ wird ein Resonanzsignal bei δ_{Si} 6,9 ppm (t) mit einer $^2\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten von 27 Hz für $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ und ein weiteres Signal bei δ_{Si} 33,0 ppm (d) mit einer $^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten von 274 Hz für $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ beobachtet. Jedoch werden keine Signale für das eingesetzte Silikat detektiert.

Ein Vergleich der zwischen den bei $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ und den bei Raumtemperatur gemessenen ^{19}F -NMR-Spektren zeigt, dass die Intensität für das Signal bei δ_{CF_2} $-110,3$ ppm für das postulierte $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$ -Anion abnimmt, während die Intensitäten für die Signale bei δ_{CF_2} $-112,9$ und bei δ_{CF_2} $-118,5$ sowie die für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ zunehmen.

Zwei neue Signale werden bei δ_{CF_3} $-83,3$ ppm und bei δ_{CF_2} $-128,8$ ppm detektiert, welche dem Zersetzungsprodukt C_4F_{10} zugeordnet werden können.

Möglicherweise wurde das gebildete Antimonat bei der Erwärmung der Reaktionsprobe auf Raumtemperatur unter Bildung von Nebenprodukten wie $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}$ und einer Spezies vom Typ $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_{4-n}\text{F}_n]^-$ sowie von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ und C_4F_{10} zersetzt.

Tabelle 2: Zusammenstellung von Literaturdaten

$\delta(\text{CF}_3)$ [ppm]	$\delta(\text{CF}_2)$ [ppm]	Zuordnung	Literatur
-82,0	-105,4	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$	[44]
-80,7	-106,4	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{I}$	[44]
-79,1	-106,6	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{I}_2$	[44]
-80,9 bis -81,4	-109,1 bis -112	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Br}$	[44]
-79,5 bis -80,1	-111,7 bis -115,0	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Br}_2$	[44]
-80,0	-110,7	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}$	[44]
-79,8	-115,4	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$	[44]
-82,0	-105,5 in CH_3CN	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$	[44]
-81,5	-116,3	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}$	[44]
-80,8	-122,8	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}_2$	[44]
-93,0 bis $-103,0$ (s,br)		$[\text{SbF}_3-\text{SbF}_4]^-$	[44]

Tabelle 3:

$\delta(\text{CF}_3)$ [ppm]	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung	Literatur
-39,3	$^1\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{13}\text{C}) = 395$	$\text{Bi}(\text{CF}_3)\text{Br}_2$	[7]
-36,8	$^1\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{13}\text{C}) = 389$	$\text{Bi}(\text{CF}_3)_2\text{Br}$	[7]
-33,4	$^1\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{13}\text{C}) = 390$	$\text{Bi}(\text{CF}_3)_3$	[7]
-41,2	$^1\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{13}\text{C}) = 405$	$[\text{Bi}(\text{CF}_3)_4]^-$	[25]
-39,8	$^1\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{13}\text{C}) = 395$	$[\text{Bi}(\text{CF}_3)_3\text{F}]^-$	[25]
-61,3		$\text{Sb}(\text{CF}_3)\text{F}_2$	[#]
-52,6		$\text{Sb}(\text{CF}_3)_2\text{F}$	[#]
-41,2	$^1\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{13}\text{C}) = 363$	$\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$	[70]
-47,5	$^1\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{13}\text{C}) = 382$	$[\text{Sb}(\text{CF}_3)_4]^-$	[*]

[#] = (Kapitel 3.4.0.0.), [*] = (Kapitel 2.8.0.0.)

2.2.9.0. Zusammenfassende Beschreibung der Reaktionen der Trimethyl-(pentafluorethyl)silikate

Durch die Synthese von Trimethyl(pentafluorethyl)fluorosilikat und Trimethylbis-(pentafluorethyl)silikat sind nun Pentafluorethylgruppen-Übertragungsreagenzien zugänglich, die sich durch eine hohe Reaktivität, selbst unter außergewöhnlich milden Reaktionsbedingungen, auszeichnen.

Das sich daraus ergebende Synthesepotential ermöglicht auch die Synthese thermisch instabiler Pentafluorethyl-Element-Verbindungen, die auf anderem Wege nicht darstellbar sind. So gelang durch die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ mit $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ die Darstellung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{I}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$.

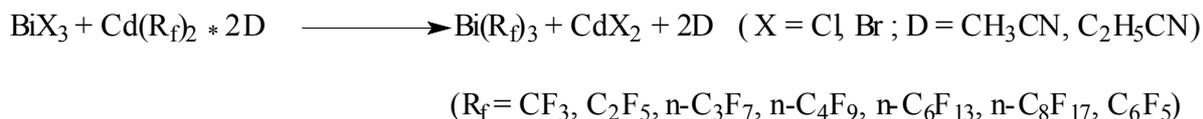
Ebenfalls gelang durch die Reaktion der aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ intermediär gebildeten Silikate mit *cis*- $[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ die selektive Darstellung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]^-$.

Darüber hinaus kann durch die Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ und BiBr_3 selektiv und ohne Einsatz von toxischen Perfluoralkylmetall-Verbindungen $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ synthetisiert werden.

Bei der weiteren Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ und $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ konnten die Verbindungen $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$ bzw. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$ ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen, jedoch nicht isoliert werden.

2.3.0.0. Alternative Darstellungsmethoden für $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$

Die erste präparative Darstellung von $\text{Bi}(\text{R}_f)_3$ -Verbindungen mit $\text{R}_f = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, ($n = 1, 2, 3, 4, 6$ und 8) gelang D. Naumann und W. Tyrra 1987 durch Umsetzungen von Bismuttrihalogeniden mit Bis(perfluoralkyl)cadmium-Verbindungen [7].



1994 konnten D. Naumann et al. eine weitere Darstellungsmethode zur Synthese von $\text{Bi}(\text{CF}_3)_3$ durch Umsetzung von BiCl_3 mit $\text{Zn}(\text{CF}_3)\text{Br} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ in CH_2Cl_2 vorstellen [45].



C. Schorn gelang 1997 die Synthese von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzungen von BiCl_3 bzw. $\text{Bi}(\text{OCOCH}_3)_3$ mit $\text{Zn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ in CH_3CN bei 90°C und einer Reaktionszeit von drei Tagen. Allerdings führt diese Synthese-Methode nur zu sehr geringen Ausbeuten [10].

1999 gelang W. Tyrra et al. die Darstellung von $\text{Bi}(\text{CF}_3)_3$ durch Umsetzungen von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ mit BiX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [25].

Tris(perfluoralkyl)bismut-Verbindungen sind äußerst luftempfindlich. Die Verbindungen der kurzkettigen Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten. Die längerkettigen farblose bis gelbe, sublimierbare Feststoffe.

Bislang existiert noch kein Syntheseverfahren für $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ in präparativ nutzbaren Mengen, das ohne Einsatz toxischer Schwermetalle wie z.B. Cadmium, auskommt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei alternative Darstellungsverfahren für $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ untersucht:

1. Umsetzungen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit BiX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in THF
2. Umsetzungen von AgF mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ und Bi/BiX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in Propionitril
3. Umsetzung von $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ mit Bismut und Kupfer ohne Lösungsmittel

2.3.1.0. Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von BiBr_3 mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ in THF

Wie in Kapitel 2.2.1.0. beschrieben, kann Tris(pentafluorethyl)bismut durch Substitution von Bismuttrihalogeniden mittels Trimethylbis(pentafluorethyl)silikat dargestellt werden. Bei der Auswahl der Halogenide erweist sich BiBr_3 neben BiCl_3 als am besten geeignet. Die Reaktionen verlaufen selektiv und schnell ab. Jedoch gelang die lösungsmittelfreie Isolierung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ aus den Reaktionsansätzen durch destillative Trennung nicht.



2.3.2.0. Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von AgCF_2CF_3 mit Bismut und mit Bismuthalogeniden

Erstmalig wurde 1986 die Darstellung von Pentafluorethylsilber von W. Dukat beschrieben [46].

Einige Jahre später wurde von B. Caeners ein ähnlicher Versuch beschrieben. Bei den Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)cadmium-Komplexen mit Silbernitrat in DMF bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ in Verhältnis von 1 : 1 wurde ausschließlich die Bildung von Bis(pentafluorethyl)argentat(I) beobachtet [47].

W. Wessel untersuchte und optimierte verschiedene Darstellungsmöglichkeiten für Pentafluorethylsilber(I)-Verbindungen und konnte Pentafluorethylsilber als Triphenylphosphan-Komplex isolieren [48,49].

Er fand, dass die polare Perfluoralkylierung von Silbernitrat mit Bis(pentafluorethyl)cadmium in DMF als Lösungsmittel im Temperaturbereich von $-35\text{ }^\circ\text{C}$ bis Raumtemperatur die besten Ergebnisse liefert.

Bei der Umsetzung von Pentafluorethylsilber mit HgCl_2 in einem Verhältnis von 2 : 1 konnte er selektiv die Bildung von $\text{Hg}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ beobachten.



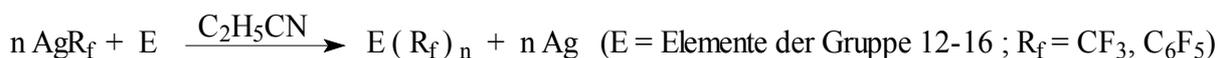
W. Tyrra berichtete über die Umsetzungen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiR}_f$ ($R_f = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5$) mit AgF , welche bei Raumtemperatur in Lösungsmitteln wie RCN ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$) DMF,

N-Methylimidazol und Pyridin selektiv und nahezu quantitativ zur Bildung der entsprechenden Perfluororganosilber(I)-Verbindungen führen [11,12].



Weiterhin führten die analogen Umsetzungen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiR}_f$ ($\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5, \text{n-C}_3\text{F}_7, \text{n-C}_4\text{F}_9, \text{C}_5\text{F}_4\text{N}$) mit AgF unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen ähnlich selektiv zu Perfluororganosilber(I)-Verbindungen [23].

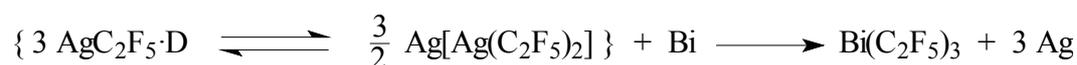
In der Literatur wird AgR_f ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5$), neben seinen Eigenschaften als effektives nukleophiles Reagenz zur Substitution von Halogeniden, als exzellentes oxidatives Perfluororganylierungs-Reagenz beschrieben [11,12].



Eigene Untersuchungen bestätigen, dass eine Übertragung von C_2F_5 -Gruppen sowohl durch eine polare Übertragungsreaktion als auch durch oxidative Perfluororganylierung möglich ist.

2.3.2.1. Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von AgF und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ mit elementarem Bismut in Propionitril

Bei der Reaktion von Pentafluorethylsilber(I)-Verbindungen mit elementarem Bismut in nitrilischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur wird nach kurzer Reaktionszeit selektiv $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ gebildet.



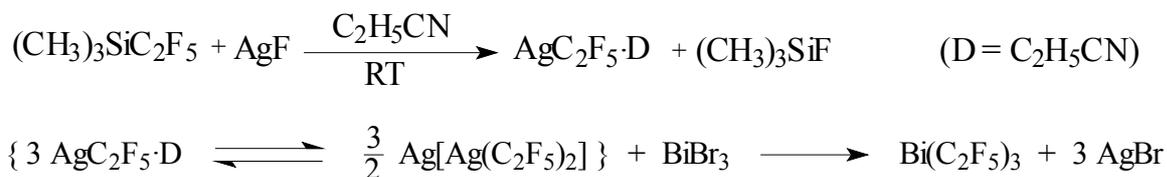
Die ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ bei Raumtemperatur zeigt Resonanzen bei $\delta_{\text{CF}_2} -100,1$ ppm (s) mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{13}\text{C})$ - Kopplungskonstanten von 328 Hz und bei $\delta_{\text{CF}_3} -82,0$ ppm (s) mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_3} - ^{13}\text{C})$ - Kopplungskonstanten von 284 Hz. Des Weiteren werden die Resonanzen für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert.

Bei der weiteren destillativen Trennung gelang es zwar, $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ in fast reiner Form, jedoch nur mit geringer Ausbeute, zu isolieren.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ werden bei δ_{CF_2} 155,9 ppm ein Triplett von Quartetts mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{13}\text{C})$ - Kopplungskonstanten von 332 Hz, und bei δ_{CF_3} 120,6 ppm ein Quartett von Triplets mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_3} - ^{13}\text{C})$ - Kopplungskonstanten von 282 Hz detektiert. Massenspektrometrische Daten von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ zeigen eine Übereinstimmung mit Literaturdaten [7].

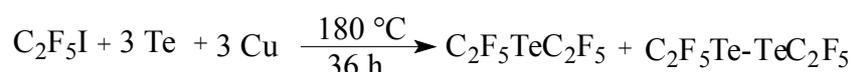
2.3.2.2. Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von AgF und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ mit BiBr_3 in Propionitril

Bei der Umsetzung von Pentafluorethylsilber(I)-Verbindungen mit BiBr_3 und BiCl_3 wurde in nitrilischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ gebildet, welches durch fraktionierte Destillation isoliert werden konnte. Jedoch gelang es auf diesem Wege nicht, $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit guten Ausbeuten darzustellen.

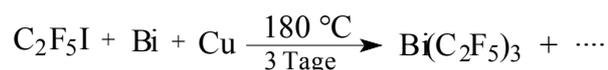


2.3.3.0. Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ mit Bi und Cu ohne Lösungsmittel

Ausgangspunkt für diese Umsetzung ist die von J. Beck et al. beschriebene Synthese-Methode zur Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ durch Reaktion von Pentafluoriodethan mit elementarem Tellur in Gegenwart von Kupfer. Diese Reaktion liefert ein lösungsmittelfreies Produkt in verhältnismäßig hoher Ausbeute von 68 % [50].



Analog zu diesem Synthese-Verfahren wurde mit geänderter Stöchiometrie in einem Young-Hahn-Gefäß Pentafluoriodethan mit elementarem Bismut in Gegenwart von Kupfer umgesetzt.



Zwei Reaktionen wurden mit unterschiedlicher Stöchiometrie durchgeführt. Nach jeweils drei Tagen Reaktionszeit bei 180 °C wurden die Ansätze untersucht.

Zunächst wurde ein Ansatz (Umsetzung 1) mit einer Stöchiometrie von Cu : Bi : C₂F₅I im Verhältnis von 2,3 : 1 : 3 durchgeführt. Das Produkt wird unter inerten Bedingungen durch Tieftemperaturfiltration vom verbleibenden Feststoff getrennt und ¹⁹F- sowie ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht.

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung werden neben den Resonanzen von Bi(C₂F₅)₃ und C₂F₅I zusätzlich die Resonanzen von C₄F₁₀ bei δ_{CF2} -127,7 ppm und δ_{CF3} -81,6 ppm detektiert, die auf einen radikalischen Verlauf der Reaktion hindeuten.

Nach der Isolierung wird eine farblose bis leicht gelbliche, extrem luftempfindliche Flüssigkeit erhalten, welche ¹⁹F- und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht wurde (siehe Abbildung 11,12).

Die dabei erhaltenen NMR-Daten stimmen mit denen von Bi(C₂F₅)₃, wie bereits in Kapitel 2.3.2.1. aufgeführt, überein.

Da bei einer Stöchiometrie von Cu : Bi : C₂F₅I im Verhältnis von 2,3 : 1 : 3 nach drei Tagen Reaktionszeit ein Großteil des eingesetzten C₂F₅I unverändert vorliegt (Umsetzung 1), wurde ein weiterer Ansatz (Umsetzung 2) mit einem geringeren Anteil an C₂F₅I mit Bismut und Kupfer im stöchiometrischen Verhältnis von etwa 1 : 1 : 1 umgesetzt. Bi(C₂F₅)₃ wird aus dem Feststoff mit C₂Cl₂F₄ extrahiert.

Es wird ebenfalls eine farblose bis leicht gelbliche, extrem luftempfindliche Flüssigkeit erhalten. Das so erhaltene Produkt wird ¹⁹F- und ¹³C-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch und elementaranalytisch untersucht.

Die dabei erhaltenen NMR-Daten stimmen mit denen von Bi(C₂F₅)₃, wie bereits in Kapitel 2.3.2.1. aufgeführt, überein.

Da die Aufspaltungsmuster der ³J(¹³C-¹⁹F)-Kopplungen in den ¹³C-NMR-Spektren nicht eindeutig sind, ist eine Aussage darüber, ob eine Dreifach-Substitution am Bismut vorliegt, allein auf Basis der NMR-Daten nicht möglich (Abbildung 10). Im Rahmen der massenspektrometrischen Untersuchung gelang es jedoch erstmals, den Molekülpeak für [Bi(C₂F₅)₃]⁺ bei m/z = 566 zu detektieren.

Die elementaranalytische Bestimmung des Fluorid-Gehaltes von Bi(C₂F₅)₃ konnte aufgrund seiner Luftempfindlichkeit nicht durchgeführt werden.

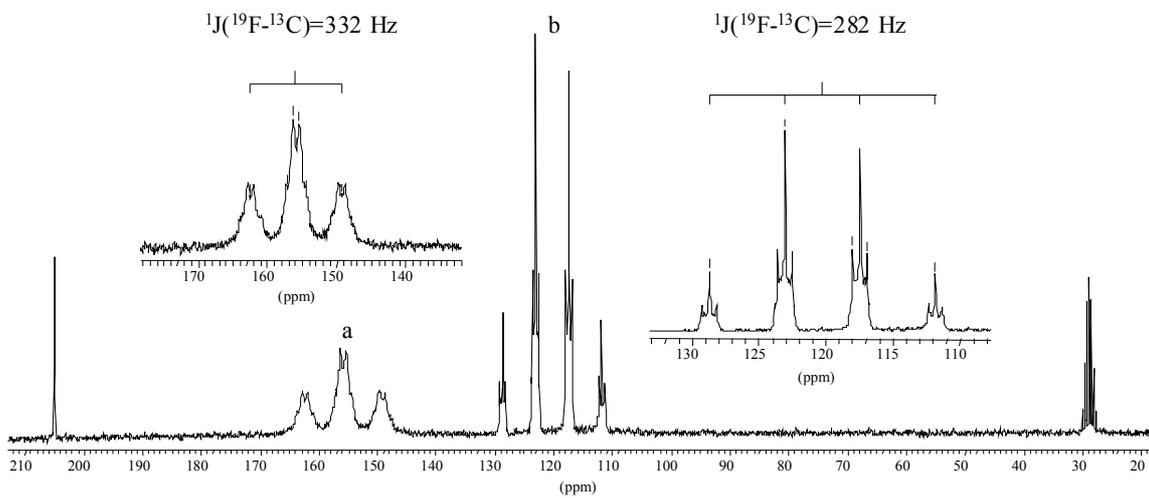


Abbildung 10 : ^{13}C -NMR-Spektrum von a) $\text{Bi}(\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_3)_3$, b) $\text{Bi}(\text{CF}_2\underline{\text{C}}\text{F}_3)_3$ (Umsetzung 1)
(externer Lock : Aceton- d_6)

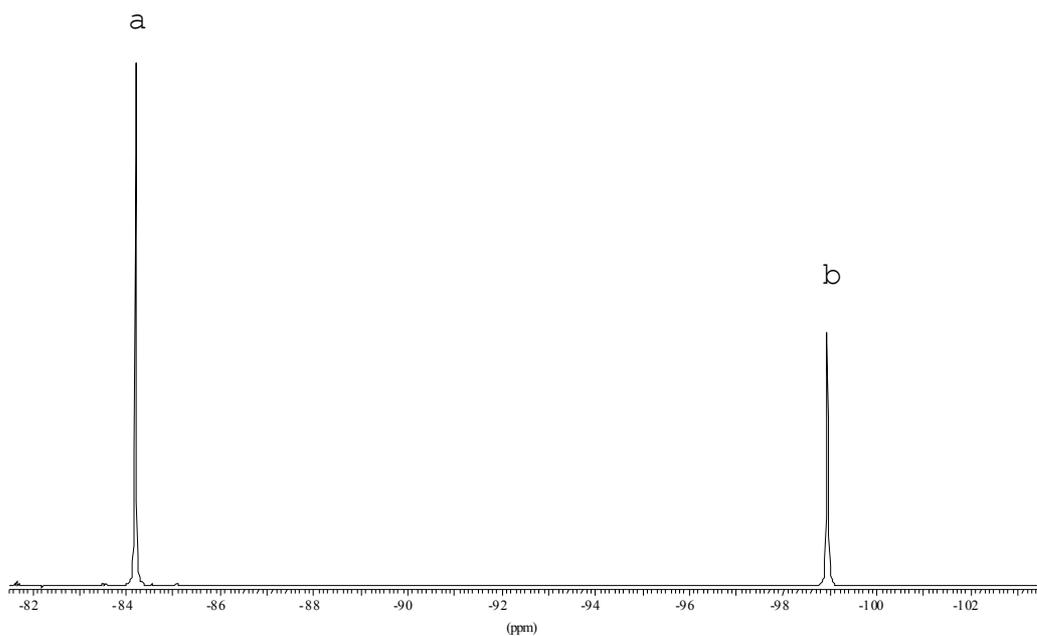


Abbildung 11 : ^{19}F -NMR-Spektrum von a) $\text{Bi}(\text{CF}_2\underline{\text{C}}\text{F}_3)_3$, b) $\text{Bi}(\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_3)_3$ (Umsetzung 1)

2.3.4.0. Zusammenfassung der Synthese-Verfahren für $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$

Es wurden drei alternative Synthese-Verfahren zur Darstellung von Tris(pentafluorethyl)bismut untersucht.

Der Darstellungsweg über nukleophile Substitution von Bismuthalogeniden wie Bismut(III)bromid bzw. Bismut(III)chlorid mit Trimethylbis(pentafluorethyl)silikat führt nach kurzen Reaktionszeiten zum Erfolg, jedoch eignet sich dieses Verfahren nicht zur Darstellung präparativ nutzbarer Mengen.

Als weitere Darstellungsmöglichkeit wurde die nukleophile Substitution von Bismut(III)halogeniden und die oxidative Pentafluorethylierung von elementarem Bismut mit Pentafluorethylsilber untersucht. Auf diesen Synthesewegen ist es zwar möglich, lösungsmittelfreies Tris(pentafluorethyl)bismut zu synthetisieren, jedoch sind die Ausbeuten gering.

In Anlehnung an die von J. Beck et al. beschriebene Darstellung von Perfluororganotellurverbindungen [50] führt die Reaktion von elementarem Bismut mit Pentafluoriodethan in Gegenwart von Kupfer nach drei Tagen mit Ausbeuten von 70-82 %, bezogen auf umgesetztes $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$, zur Bildung von Tris(pentafluorethyl)bismut.

Die hier untersuchten Darstellungsmethoden stellen alternative Synthesewege zu den bekannten Reaktionen von Bismuthalogeniden mit Bis(pentafluorethyl)zink- bzw. cadmiumverbindungen [7,10] dar. Hierbei kann jedoch auf den Umgang mit giftigen Cadmiumverbindungen verzichtet werden.

Massenspektrometrisch konnte erstmals der Molekülpeak für $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^+$ bei $m/z = 566$ detektiert werden.

Bei den Untersuchungen der Reaktionsrückstände konnte Kupfer(I)iodid als Nebenprodukt nachgewiesen werden. Die Reaktion von Pentafluoriodethan mit Kupfer ohne weiteren Reaktionspartner führte zu C_4F_{10} , welches ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Dies kann als wichtiges Indiz für einen radikalischen Reaktionsablauf gewertet werden.

2.3.5.0. Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ mit Te, Bi, Sb und Sn in Gegenwart von Cu

In der Literatur wird dieser Reaktionstyp zur Darstellung von Verbindungen des Typs $\text{Te}(\text{R}_f)_2$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{F}_7, (\text{CF}_3)_2\text{CF}$ und $n\text{-C}_4\text{F}_9$) beschrieben [50].

Ein Reaktionsmechanismus wird nicht angegeben. Es wird jedoch angenommen, dass die Bildung der jeweiligen Produkte über Intermediate des Typ „ R_fCu “ verläuft.

Eine Abweichung von der Stöchiometrie $\text{C}_2\text{F}_5\text{I} : \text{Te} : \text{Cu} = 1 : 3 : 3$ führt zur Verschlechterung der Ausbeute an $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ oder zur Verlängerung der Reaktionszeit [51].

Für die Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ hat sich eine Stöchiometrie $\text{C}_2\text{F}_5\text{I} : \text{Bi} : \text{Cu} = 3 : 1 : 2,3$ als günstig erwiesen.

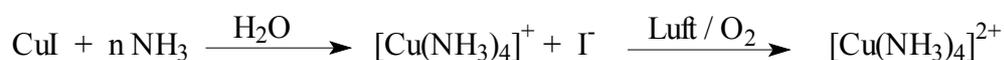
Um Aussagen über den Reaktionsmechanismus machen zu können, wurden die Rückstände der Reaktionen von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ und Cu mit elementarem Te, Bi, Sb und Sn untersucht.

Die entsprechenden Pentafluorethyl-Element-Verbindungen sind Flüssigkeiten und können zusammen mit nicht umgesetztem Pentafluoriodethan destillativ von den festen Rückständen abgetrennt werden.

2.3.5.1. Untersuchungen der Reaktionsrückstände

Bei den Untersuchungen der festen Rückstände konnte neben den nicht umgesetzten Elementen Tellur, Bismut, Antimon, Zinn und Kupfer auch Kupfer(I)iodid nachgewiesen werden.

Bei der Umsetzung von Kupfer(I)iodid mit überschüssigem Ammoniumcarbonatlösung (O_2 frei) bildet sich zunächst der farblose Kupfer(I)tetraamin-Komplex.



Dieser wird unter Einwirkung von Luftsauerstoff schnell zum blauen Kupfer(II)tetraamin-Komplex oxidiert [52]. Die blaue Lösung wird UV-vis-spektroskopisch untersucht.

Der Vergleich, sowohl mit einem Referenzspektrum einer Kupfer(II)tetraamin-Komplex-Lösung, als auch mit vorhandenen Literaturdaten [53], zeigt vollständige Übereinstimmung. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung der Feststoffe wurden die jeweiligen Elementiodide oder deren Fragmente detektiert (siehe Kap. 2.3.4.3).

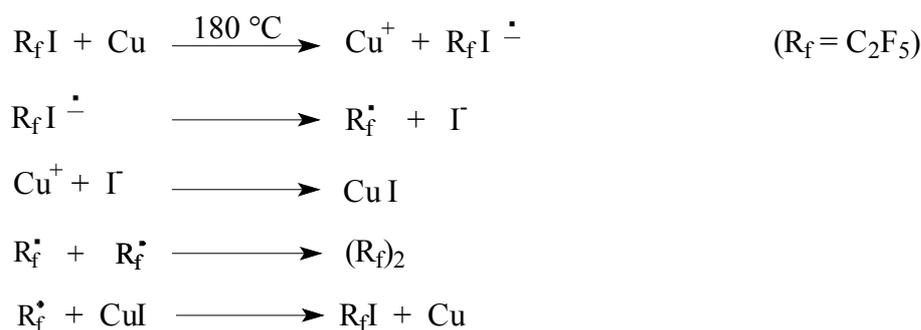
2.3.5.2. Umsetzung von Cu mit CF₃CF₂I bei 180 °C ohne Lösungsmittel

Die Umsetzung von Kupfer mit Pentafluoriodethan verläuft, wie zu erwarten, nach einem radikalischen Mechanismus. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum werden neben den Resonanzsignalen für C₂F₅I bei δ_{CF₃} –85,2 ppm (s) und δ_{CF₂} –68,9 ppm (s) zwei weitere Signale bei δ_{CF₃} –81,6 ppm und δ_{CF₂} –127,5 ppm für C₄F₁₀ detektiert. Das Integrationsverhältnis von C₂F₅I zu C₄F₁₀ beträgt 14 : 1.

Die geringere Bildung von C₄F₁₀ kann entweder dadurch erklärt werden, dass C₂F₅-Radikale mit dem vermutlich intermediär gebildeten Kupfer(I)iodid unter Bildung von Kupfer und Pentafluoriodethan weiter reagieren, oder andererseits bei der Reaktion nur ein geringer Umsatz erfolgt.

Eine CuC₂F₅-Spezies konnte nicht nachgewiesen werden, da dieser Verbindungs-Typ bei Temperaturen ab 90 °C als sehr instabil beschrieben wird [47].

Reaktionsschema:



Wie aus dem obigen Reaktionsschema ersichtlich wird, beschleunigt Kupfer bei dieser Reaktion die Bildung von Pentafluorethyl-Radikalanionen und fungiert zugleich als Abfangreagenz für Iodidionen.

Weiterhin wird bei den Umsetzungen von Kupfer mit Pentafluoriodethan und dem jeweils eingesetzten Element, (Te und Sb), die Bildung der entsprechenden Elementiodide nachgewiesen.

2.3.5.3. Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von CuI mit E (E = Te, Bi, Sb, Sn)

Bei der Umsetzung von Kupfer(I)iodid mit Antimon in einem Reagenzglas in der Hitze wurde ein rot-orangefarbenes Sublimat gebildet. Dieses wurde massenspektrometrisch über seiner Molekülpeak bei $m/z = 502$ eindeutig als SbI_3 identifiziert.



Wurde Kupfer(I)iodid in einem Reagenzglas erhitzt, so bildeten sich in dem Reagenzglas zunächst Iod-Dämpfe, welche sich beim Abkühlen als Iod-Kristalle auf der Glasoberfläche niederschlugen.

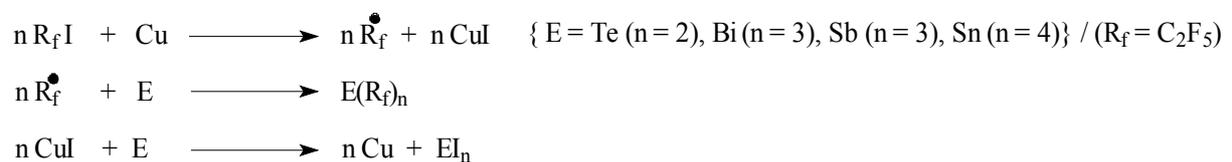


Allerdings reagierte, wenn Kupfer(I)iodid in Anwesenheit von Antimon erhitzt wurde, das gebildete Iod mit dem Antimon zu SbI_3 .

Weitere Reaktionen von Kupfer(I)iodid mit elementarem Bismut, Tellur bzw. Zinn zeigten ebenfalls die Bildung der entsprechenden Elementhalogenide.

Aus diesen Untersuchungen kann gefolgert werden, dass die Umsetzung von Perfluoriodalkanen mit elementarem Tellur, Bismut, Antimon oder Zinn in Anwesenheit von Kupfer nach folgendem Reaktionsschema verläuft.

Reaktionsschema:

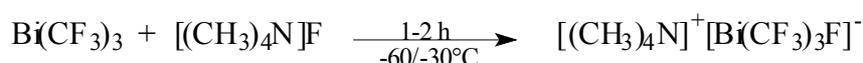


2.4.0.0. Die Reaktionen von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$

2.4.1.0. Die Reaktionen von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit Fluoridionen

1999 führten W. Tyrra et al. [25] Reaktionen mit $\text{Bi}(\text{CF}_3)_3$ und unterschiedlichen Fluoriden in THF, Glyme und Diethylether durch.

Dabei wurden als Fluoridionenquellen $[\{((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{S}\}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2]^-$, $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]\text{F}$, CsF , $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3\text{PF}_2$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ verwendet. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ stellte in dieser Reihe die reaktivste Fluoridionenquelle dar.



Die Stabilität des dabei gebildeten hypervalenten Bismutats wird sowohl durch die Art als auch durch die Größe des verwendeten Kations bestimmt.

Einerseits sollte eine Bismut-Fluor-Bindung stabiler sein als eine vergleichbare Bismut-Kohlenstoff-Bindung in einer Bismut-Pentafluorethyl-Verbindung, so dass das resultierende, hypervalente Tris(pentafluorethyl)fluorobismutat-Anion unter diesem Aspekt eine höhere Stabilität aufweisen sollte. Andererseits ist die Molekülsymmetrie in dem betrachteten Fluorobismutat-Anion im Vergleich zu einem Tetrakis(pentafluorethyl)bismutat-Anion herabgesetzt.

Ein merklicher Unterschied in der Stabilität von $[\text{Bi}(\text{CF}_3)_4]^-$ im Vergleich zu $[\text{Bi}(\text{CF}_3)_3\text{F}]^-$ wird in der Literatur [25] nicht erwähnt.

2.4.1.1. Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit CsF

Bei der Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit CsF in THF im Temperaturbereich zwischen -60 bis -30 °C wird im ^{19}F -NMR-Spektrum nur $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ nachgewiesen.

Bei weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur färbt sich die Lösung bräunlich und im ^{19}F -NMR-Spektrum dominieren die Resonanzsignale für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$, die wahrscheinlich durch Reaktion eines intermediär gebildeten Fluoro-Bismutats mit dem Lösungsmittel zu erklären sind.



Eine weitere Umsetzung in Propionitril im gleichen Temperaturbereich führt ebenfalls nicht zur Bildung von $\text{Cs}[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}]$. ^{19}F -NMR-spektroskopisch werden bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ nur Resonanzsignale für $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ beobachtet.

Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnte ein Farbwechsel der Reaktionslösung von farblos zu dunkelbraun beobachtet werden.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum wurden wieder ausschließlich die Resonanzsignale für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert, was ebenfalls auf eine quantitative Reaktion mit dem Solvens hindeutet.

Vermutlich ist die Löslichkeit von CsF in THF bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ geringer als in Propionitril, so dass keine Reaktion mit $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ bei dieser Temperatur stattfindet.

Mit zunehmender Temperatur löst sich dann CsF und reagiert mit $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ zu einem intermediär gebildeten Fluorobismutat, welches durch Reaktion mit dem Lösungsmittel zur Bildung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ führt.

Die Folgereaktion des intermediär entstehenden Fluorobismutats ist dabei so schnell und vollständig, dass sich dieses ^{19}F -NMR-spektroskopisch nicht nachweisen lässt.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurden weitere Versuche mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ als Fluoridionenquelle durchgeführt, da es eine bessere Löslichkeit als CsF in CH_2Cl_2 , THF und Propionitril bei niedrigen Temperaturen aufweist.

2.4.1.2. Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in CH_2Cl_2

Bei der Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ im Verhältnis 1 : 2,3 werden im ^{19}F -NMR-Spektrum der Dichlormethan-Lösung bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ neben den Signalen für $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ zwei weitere Resonanzsignale bei $\delta_{\text{CF}_2} -125,6\text{ ppm}$ (s) mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 245 Hz und bei $\delta_{\text{CF}_3} -78,7\text{ ppm}$ (s) im Verhältnis 2 : 3 detektiert. Möglicherweise werden diese Resonanzen durch Verbindungen hervorgerufen, welche durch Reaktionen mit dem Lösungsmittel gebildet wurden.

Bei weiterer Zugabe von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ werden im ^{19}F -NMR-Spektrum zusätzlich zu den bereits genannten Signalen zwei neue intensitätsschwache Signale bei $\delta_{\text{CF}_2} -104,3\text{ ppm}$ (s) und $\delta_{\text{CF}_2} -96,0\text{ ppm}$ (s) beobachtet.

Das Signal bei $\delta_{\text{CF}_2} -104,3\text{ ppm}$ (s) kann $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}$ zugeordnet werden. Für das Signal bei $\delta_{\text{CF}_2} -96,0\text{ ppm}$ (s) kann keine Zuordnung getroffen werden.

Nach 5 Tagen Lagerung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Probe erneut ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

Neben den Signalen bei $\delta_{\text{CF}_2} -125,0\text{ ppm}$ (s) und bei $\delta_{\text{CF}_3} -78,4\text{ ppm}$ (s) sowie den Resonanzen für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$, werden bei $\delta_{\text{CF}_2} -106,7\text{ ppm}$ (s, br) und bei $\delta_{\text{CF}_3} -82,3\text{ ppm}$ (s) intensitätsschwache Resonanzen beobachtet, welche vermutlich einer $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_{3-n}\text{F}_n]$ -Spezies zuzuordnen sind.

2.4.1.3. Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in THF

Um eine Reaktion mit dem Lösungsmittel zu vermeiden, wurde ein weiterer Versuch in THF durchgeführt.

Bei -60 °C werden im ^{19}F -NMR-Spektrum neue Signale bei $\delta_{\text{CF}_2} -108,0\text{ ppm}$ (s) und bei $\delta_{\text{CF}_3} -81,3\text{ ppm}$ (s) neben den Signalen für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert.

Die Signale bei $\delta_{\text{CF}_2} -108,0\text{ ppm}$ (s) und bei $\delta_{\text{CF}_3} -81,3\text{ ppm}$ (s) können einem postulierten „ $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}]^-$ “ zugeordnet werden, da die Signalintensitäten bei der Erwärmung der Reaktionsprobe auf Raumtemperatur deutlich abnehmen. Die weiteren Resonanzen bei $\delta_{\text{CF}_2} -113,0\text{ ppm}$ (s) und bei $\delta_{\text{CF}_3} -81,0\text{ ppm}$ (s) bzw. bei $\delta_{\text{CF}_2} -104,9\text{ ppm}$ (s) und bei $\delta_{\text{CF}_3} -81,4\text{ ppm}$ (s) können auf Verbindungen vom Typ $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_{3-n}\text{F}_n]$ bzw. $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_{4-n}\text{F}_n]^-$ hindeuten.

Aufgrund der Hochfeldverschiebung der CF_2 -Gruppe um etwa 2 bis 10 ppm gegenüber der Neutralverbindung und unter Einbeziehung der chemischen-Verschiebungen für Bismut- und Antimon-Verbindungen des Typs $[\text{Bi}(\text{CF}_3)_{3-n}\text{F}_n]$, bzw. $[\text{Bi}(\text{CF}_3)_{4-n}\text{F}_n]^-$ und $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_{3-n}\text{F}_n]$ (siehe Tabellen 2, 3) kann gefolgert werden, dass die Signale bei $\delta_{\text{CF}_2} -104,9\text{ ppm}$ $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}$ und bei $\delta_{\text{CF}_2} -113,0\text{ ppm}$ $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}_2$ zuzuordnen sind.

Die Integration der ^{19}F -NMR-Signale bei $\delta_{\text{CF}_2} -113,0\text{ ppm}$, $\delta_{\text{CF}_2} -108,0\text{ ppm}$ und $\delta_{\text{CF}_2} -104,9\text{ ppm}$ ergibt ein Verhältnis von 1 : 26 : 3.



Bei der Erwärmung der Probe auf Raumtemperatur ändern sich die Verhältnisse der Integrale. Die Integration der ^{19}F -NMR-Signale bei $\delta_{\text{CF}_2} -112,3\text{ ppm}$, $\delta_{\text{CF}_2} -110,0\text{ ppm}$ und $\delta_{\text{CF}_2} -105,8\text{ ppm}$ ergibt nun ein Verhältnis von 7 : 2 : 46.

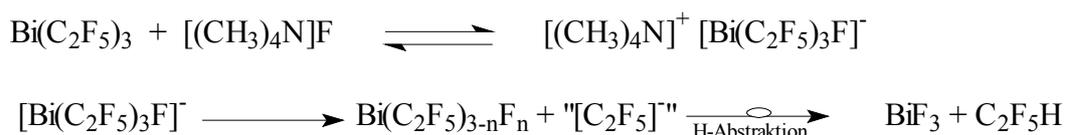
Bei der Erwärmung des Ansatzes von -60 °C auf Raumtemperatur wird eine merkliche Änderung der Integrations-Verhältnisse der Signale bei $\delta_{\text{CF}_2} -108,0\text{ ppm}$ und $\delta_{\text{CF}_2} -104,9\text{ ppm}$ beobachtet.

Im $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum (THF, Aceton- d_6 -Lösung) bei -60 °C werden Resonanzen bei $\delta_{\text{CF}_2} 165,2\text{ ppm}$ (s) und bei $\delta_{\text{CF}_3} 124,1\text{ ppm}$ (s) für das postulierte „ $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}]^-$ “ detektiert.

Im Gegensatz hierzu zeigt $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ im $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum Resonanzen bei $\delta_{\text{CF}_2} 155,9\text{ ppm}$ (s) und bei $\delta_{\text{CF}_3} 120,6\text{ ppm}$.

Ein Vergleich der Signale von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ und „ $\{[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}]^-\}$ “ im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt eine signifikante Tieffeldverschiebung um 9,3 ppm für die CF_2 -Gruppe und 3,5 ppm für die CF_3 -Gruppe.

Möglicherweise zerfällt das intermediär gebildete „ $\{[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}]^-\}$ “ bei Erhöhung der Temperatur unter Abspaltung einer C_2F_5 -Gruppe. Dies führt unter Abstraktion eines Protons aus dem Solvens zur Bildung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$.



Nicht-fluorhaltige Produkte nach einer Protonabstraktion wurden nicht näher untersucht.

2.4.2.0. Die Umsetzungen von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit XeF_2

2.4.2.1. Die Umsetzungen von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit XeF_2 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

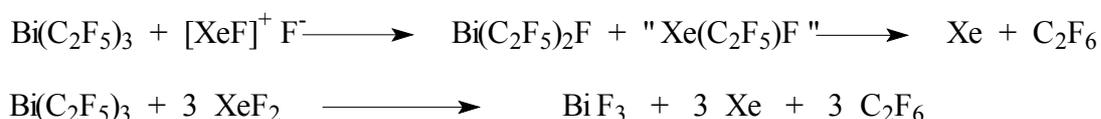
Xenondifluorid wird als oxidatives Fluorierungsmittel in metallorganischen Synthesen häufig eingesetzt [54,55].

Es ist literaturbekannt, dass Xenondifluorid in nitrilischen Lösungsmitteln dissoziiert vorliegt [56], und dass das Fluoroxenonkation mit Nitrilen stabile Komplexe bildet [57, 58].



Daher ist es von Interesse zu untersuchen, wie sich $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ in nitrilischen Lösungsmitteln gegenüber XeF_2 verhält.

Hierbei können zwei mögliche Reaktionswege in Betracht gezogen werden. Zum einen könnte durch eine polare Pentafluorethylierung des intermediär gebildeten $[\text{XeF}]^+$ -Kations die instabile Zwischenstufe „ $\text{Xe}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}$ “ gebildet werden, die dann gemäß folgendem Reaktionsschema zu elementarem Xenon, C_2F_6 und BiF_3 weiterreagiert.



Zum anderen könnte eine oxidative Fluorierung des $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch XeF_2 zur Bildung von „ $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ “ führen.

In der Literatur [59,60] werden Reaktionen von $\text{Bi}(\text{CF}_3)_3$ und $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit XeF_2 beschrieben. Bei der Umsetzung von $\text{Bi}(\text{CF}_3)_3$ mit XeF_2 wurde hauptsächlich die Bildung von BiF_3 neben CF_4 und Xe beobachtet.

1989 berichteten A. Schmuck und K. Seppelt über Fluorierungen von $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit XeF_2 . Hierbei wurde $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in einem Temperaturbereich von -20 bis -15 °C mit XeF_2 in CH_2Cl_2 im Verhältnis von etwa 1 : 2 umgesetzt. Dabei konnten sie $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}_2$ quantitativ als farblosen Feststoff isolieren. $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}_2$ wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert [60].



Ein ähnliches Reaktionsverhalten, wie oben beschrieben, wurde bei der Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit XeF_2 in CH_2Cl_2 oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ im Temperaturbereich von -70 bis -45 °C nicht beobachtet.

Auch nach einer Stunde Reaktionszeit bei -45 °C werden im ^{19}F -NMR-Spektrum hauptsächlich die Resonanzen für $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ neben der für XeF_2 detektiert.

Weitere Resonanzen mit geringer Intensität werden im Bereich von -71 ppm bis -130 ppm detektiert, welche nicht zugeordnet werden können.

Hinweise auf eine Oxidation von Bismut(III) zu Bismut(V) durch XeF_2 wurden hierbei nicht gefunden.

Bei der Erwärmung der Probe auf Raumtemperatur konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden, die vermutlich auf die Bildung von elementarem Xenon zurückzuführen ist.

Ein weiteres ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionsprobe bei Raumtemperatur zeigt nur noch Resonanzen für die Verbindungen $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$, jedoch nicht für XeF_2 .

2.4.2.2. Die Umsetzungen von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit XeF_2 in SO_2F_2

Damit eine eventuelle Reaktion mit den Lösungsmittelprotonen ausgeschlossen bleibt, wurde eine weitere Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit XeF_2 in dem protonenfreien Lösungsmittel Sulfurylfluorid (SO_2F_2) durchgeführt.

Die Löslichkeit von XeF_2 in SO_2F_2 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ist sehr gering und Xenonfluorid liegt zum Großteil als Bodensatz vor. Eine Temperaturerhöhung ist wegen des niedrigen Siedepunktes von SO_2F_2 nur bedingt möglich. Nach der Zugabe von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ und einer zehnmütigen Reaktionszeit bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden im ^{19}F -NMR-Spektrum nur die Resonanzsignale für die Edukte detektiert. Die Resonanzen bei $\delta_{\text{CF}_2} -100,7\text{ ppm}$ (s) und bei $\delta_{\text{CF}_3} -83,8\text{ ppm}$ (s) werden $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, ein Singulett bei $\delta_{\text{F}} -180,5\text{ ppm}$ XeF_2 , und ein weiteres Signal bei $\delta_{\text{F}} 32,9\text{ ppm}$ (s) dem Lösungsmittel SO_2F_2 zugeordnet. Zur Aktivierung der Reaktion wird eine katalytische Menge CsF bzw. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ zugesetzt. Nach dreistündiger Reaktionszeit ist im ^{129}Xe -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta(^{129}\text{Xe}) 46,4\text{ ppm}$ mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{129}\text{Xe})$ -Kopplung von 5630 Hz für XeF_2 zu beobachten. Im ^{19}F -NMR-Spektrum treten zusätzlich zu den Signalen der Edukte mehrere kleinere Signale auf, welche nicht eindeutig zugeordnet werden können. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten nur die Signale der Edukte auf.

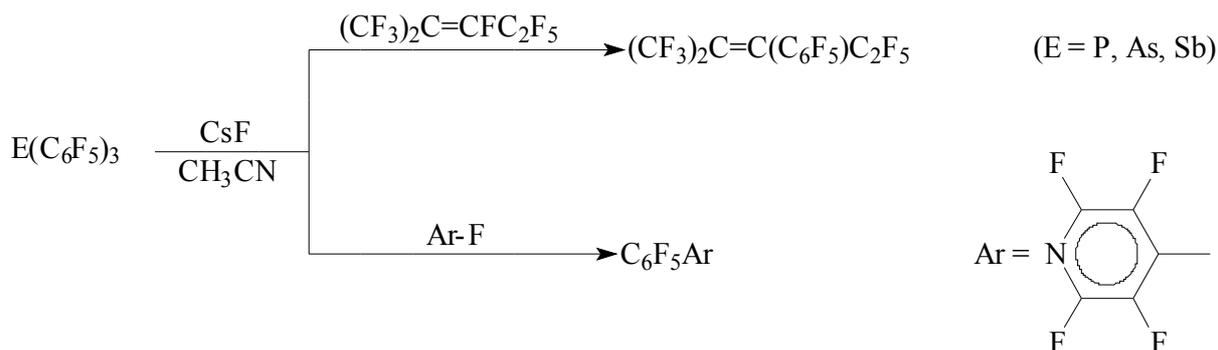
2.4.3.0. Reaktionen von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ in Gegenwart von Fluoridionen

Es ist bekannt, dass Pentafluorphenyltrimethylsilan in Anwesenheit von CsF Perfluorolefine, Perfluorazaalkane und Polyfluoraromaten perfluorarylieren können [61-63].

Analoge Perfluorarylierungs-Reaktionen wurden 1994 von A. O. Miller und G. G. Furin durch Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Anwesenheit von CsF unter anderem mit Pentafluorpyridin durchgeführt [41].

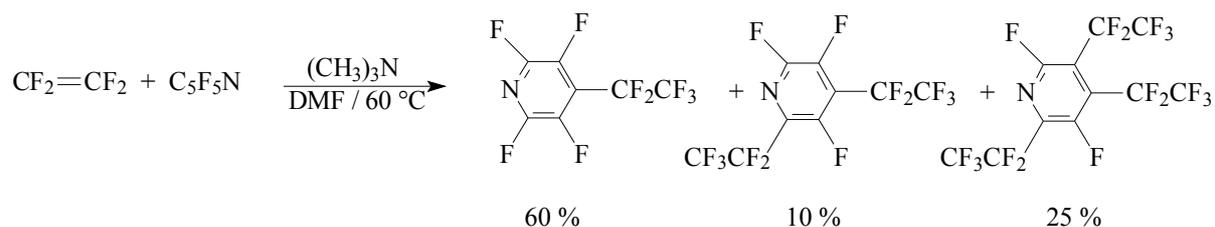


In der Literatur werden noch weitere nukleophile Perfluorarylierungs-Reagenzien, wie $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$), beschrieben. Auch hier wurden die Reaktionen in Gegenwart von CsF in CH_3CN durchgeführt [42].



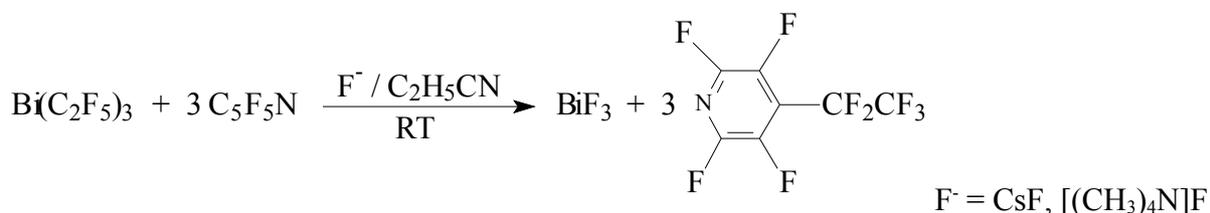
Eine „Pentafluorethylierungs-Reaktion“ durch Umsetzung von Pentafluorpyridin mit Tetrafluorethen sowie einer katalytischen Menge Trimethylamin zur Bildung des Perfluor-4-ethylpyridins wurde von R. D. Chambers et al. 1995 beschrieben [64].

Bei dieser Umsetzung werden drei Perfluorethyl-substituierte Pyridine gebildet. Es handelt sich dabei um Perfluor-4-ethylpyridin, Perfluor-2,4-diethylpyridin und Perfluor-2,4,5-triethylpyridin. Die ^{19}F -NMR-spektroskopisch bestimmten Ausbeuten in der genannten Reihenfolge betragen 60 : 10 : 25.



Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ mit $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ ohne Fluorid-Ionen führt selbst bei Raumtemperatur nicht zur Bildung von $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-C}_5\text{F}_4\text{N}$.

Erst nach der Zugabe einer katalytischen Menge CsF bzw. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ tritt eine Farbänderung auf, und die Bildung des $4\text{-CF}_3\text{CF}_2\text{-C}_5\text{F}_4\text{N}$ wird anhand eines ^{19}F -NMR-Spektrums nachgewiesen.



Möglicherweise bildet $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit dem Fluoridion intermediär das tetrakoordinierte Bismutat-Anion $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}]^-$, welches dann die C_2F_5 -Gruppen überträgt. Eine Substitution tritt ausschließlich in 4-Position ein.

Die ermittelten NMR-Daten stimmen mit den in der Literatur [64] angegebenen überein. Des Weiteren wurden die Resonanzen für nicht umgesetztes C_3F_5N und $Bi(C_2F_5)_3$ sowie die für C_2F_5H detektiert.

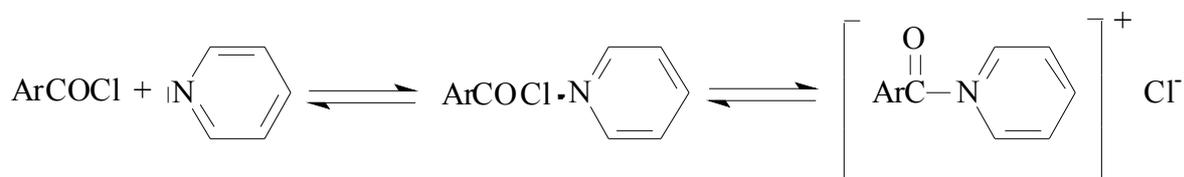
2.4.4.0. Die Umsetzung von $Bi(C_2F_5)_3$ mit $C_6H_5CH_2Cl$ in Pyridin

Bei der Umsetzung von Benzylchlorid mit $Bi(C_2F_5)_3$ in Pyridin bei Raumtemperatur lässt sich kein Indiz für die Bildung von $C_6H_5CH_2C_2F_5$ finden. Die gemessenen 1H -NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den aus der Literatur [65] bekannten Daten für $C_6H_5CH_2C_2F_5$ nicht überein.

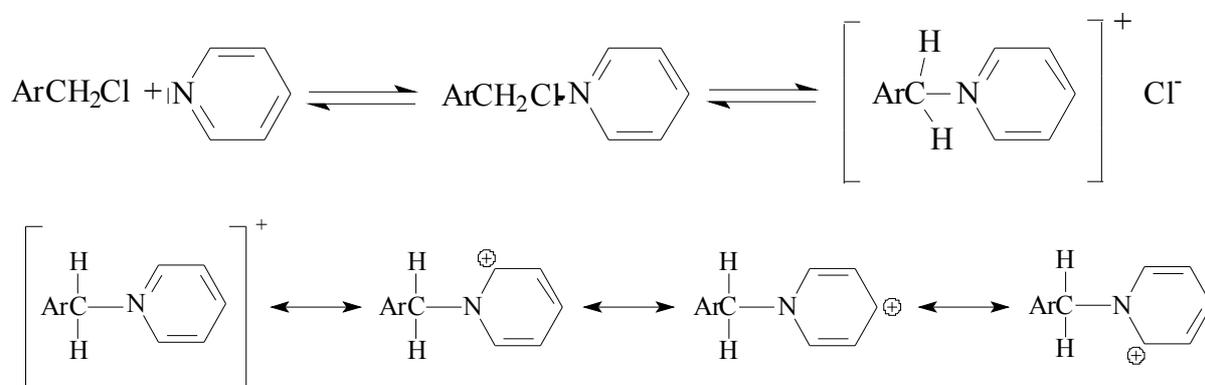


Jedoch wird eine Reaktion mit dem Lösungsmittel Pyridin beobachtet.

Pyridin besitzt stark basische Eigenschaften und reagiert im Gegensatz zu CH_3CN und DMF z.B. mit Arylcarbonsäurechloriden bzw. Benzylhalogeniden unter Bildung quarternärer Ammoniumsalze [66,67], gemäß:



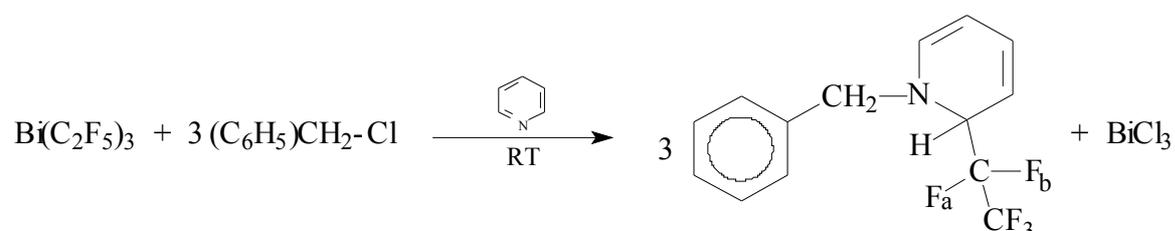
Eine ähnliche Reaktion wird auch bei der Umsetzung von Pyridin mit $C_6H_5CH_2Cl$ beobachtet. Dabei bildet sich das 1-Benzylpyridinium-Kation.



Anhand der mesomeren Grenzstruktur ist ersichtlich, dass die Positionen in 2- und 4-Stellung des Pyridinringes für den Angriff eines C_2F_5 -Nukleophils bevorzugt sind.

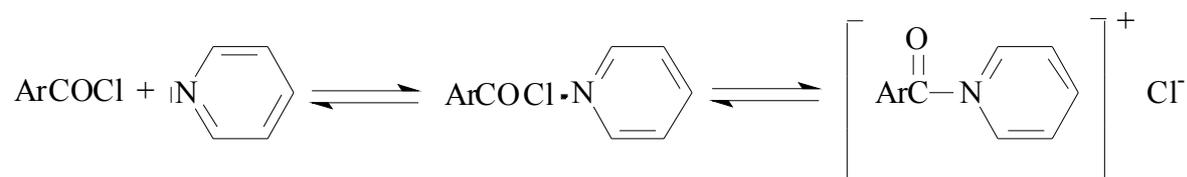
Aus dem Reaktionsansatz von Tris(pentafluorethyl)bismut mit Benzylchlorid in Pyridin wurde eine Lösung erhalten, deren Zusammensetzung ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

Bei der Verbindung handelt es sich um 1-Benzyl-2-pentafluorethyl-1,2-dihydropyridin, welches durch nukleophile Addition einer C_2F_5 -Gruppe an das Pyridinium-Kation gebildet wird.

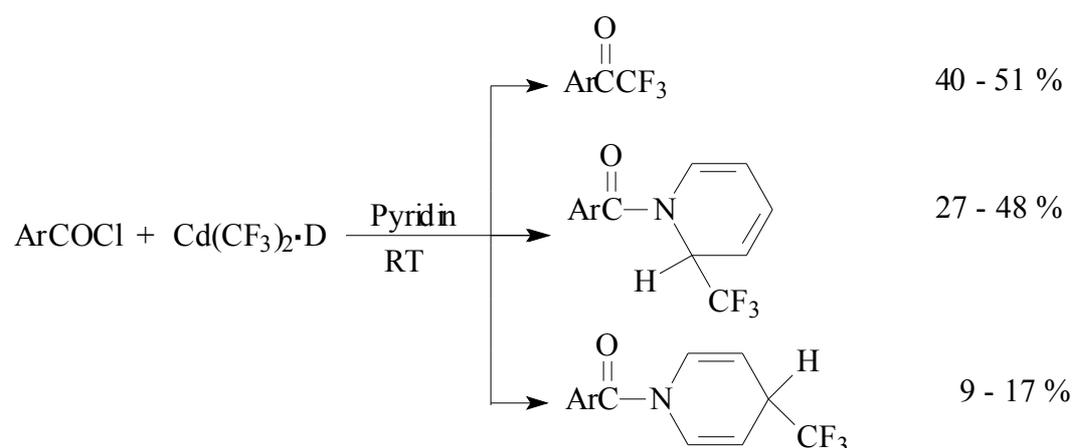


Ähnliche Ergebnisse erhielten D. Naumann et al. [68] bei den Umsetzungen verschiedener Arylcarbonsäurechloride (ArCOCl) mit $\text{Cd}(\text{R}_f)_2 \cdot \text{D}$ in Pyridin.

Sie fanden, dass neben dem entsprechenden Aryltrifluormethylketon in etwa gleicher Menge (2-Perfluoralkyl-1,2-dihydropyridin)arylcarbonsäureamid und (4-Perfluoralkyl-1,4-dihydropyridin)arylcarbonsäureamid gebildet wurden.



Für $\text{R}_f = \text{CF}_3$ wurden dabei die folgenden Produktverhältnisse gefunden:



In dieser Arbeit [68] wird ebenfalls über das Reaktionsverhalten weiterer Perfluoralkyl-cadmium-Komplexe des Typs $\text{Cd}(\text{R}_f)_2 \cdot \text{D}$ ($\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5$, $n\text{-C}_3\text{F}_7$, $i\text{-C}_3\text{F}_7$, $\text{D} = \text{CH}_3\text{CN}$, Glyme) mit 4-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin bei Raumtemperatur berichtet.

In allen Fällen wird die Bildung eines Produktgemisches aus dem entsprechenden 4-Nitrophenyl(perfluoralkyl)keton und dem Isomerengemisch der Benzamide beobachtet.

Aus den ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten für die Pentafluorethyl-Derivate wird ersichtlich, dass es sich hierbei um ein ABM_3X -Spin-System handelt. Dabei werden für die CF_2 -Gruppen zwei nicht-äquivalente Fluoratome detektiert.

Die Kopplungskonstanten konnten dabei zu $^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 272 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a-^1\text{H}) = 8 \text{ Hz}$ und $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^1\text{H}) = 15 \text{ Hz}$ bestimmt werden.

In Übereinstimmung mit [68] wird vorwiegend die 2-Position des Pyridinium-Kations von den C_2F_5 -Gruppen nukleophil angegriffen (vgl. Abb. 12).

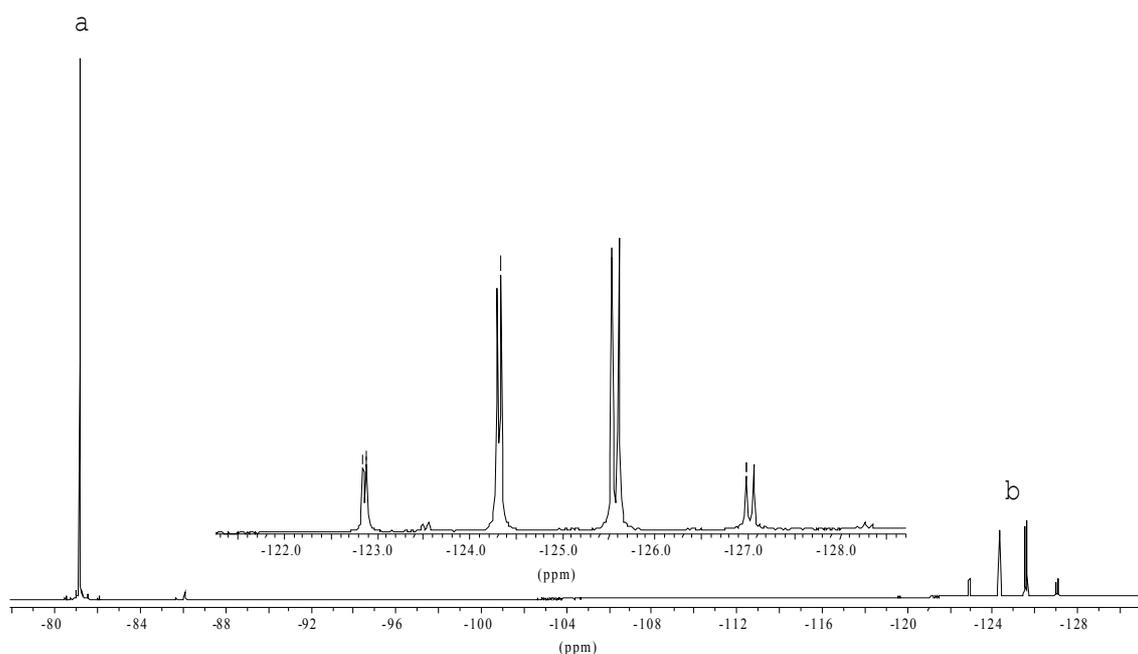
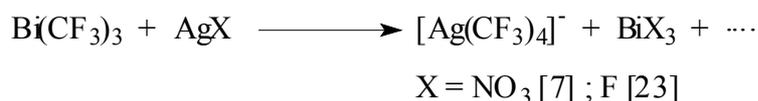


Abbildung 12 : ^{19}F -NMR-Spektrum von a) $\text{CF}_3\text{-CF}_a\text{F}_b\text{-C}_5\text{H}_5\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$,
 b) $\text{CF}_3\text{-CF}_a\text{CF}_b\text{-C}_5\text{H}_5\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

2.4.5.0. Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit AgF

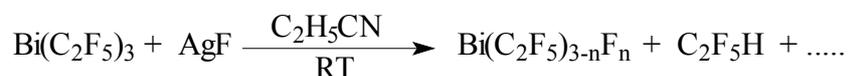
Über Reaktionen von $\text{Bi}(\text{CF}_3)_3$ mit Silberverbindungen wird in der Literatur an zwei Stellen berichtet [7,23]. In beiden Fällen werden nicht Trifluormethyl-Silber(I)-Verbindungen gebildet, sondern Derivate mit dem Tetrakis(trifluormethyl)argentat(III)-Anion, $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$, welches über einen bisher nicht verstandenen Reaktionsweg gebildet wird [69].



Es soll untersucht werden, ob eine polare Perfluoralkylierung von AgF durch $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ zur Bildung des AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ führt.

In Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an AgF werden dabei zwei unterschiedliche Reaktionsverläufe beobachtet.

Bei der Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit AgF im Verhältnis 1 : 1 bei Raumtemperatur werden im ^{19}F -NMR-Spektrum zwei neue Signalgruppen detektiert. Die Resonanzsignale bei $\delta_{\text{CF}_2} -106,4$ ppm (s) und bei $\delta_{\text{CF}_3} -82,7$ ppm (s) bzw. bei $\delta_{\text{CF}_2} -104,9$ ppm (s) und bei $\delta_{\text{CF}_3} -81,2$ ppm (s) können Verbindungen vom Typ „ $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_{3-n}\text{F}_n]$ “ zugeordnet werden.



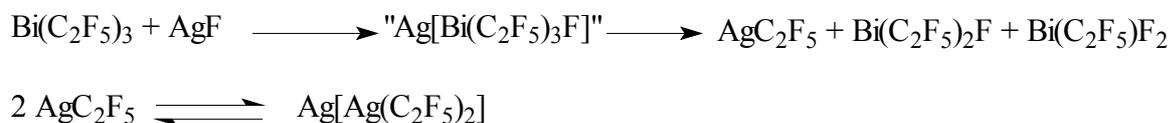
In der Literatur wird eine zunehmende Tieffeldverschiebung mit einer Vergrößerung der Anzahl der an das Zentralatom gebundenen Pentafluorethylgruppen beschrieben [44, 59].

Dieser Trend wird auch bei den Trifluormethylbismut-, den Trifluormethylantimon- und bei den Pentafluorethylantimon-Verbindungen beobachtet [7, 44, 69, 70].

Unter Berücksichtigung der oben erwähnten Literaturdaten können die Signale bei $\delta_{\text{CF}_2} -104,9$ ppm (s) und bei $\delta_{\text{CF}_3} -81,2$ ppm (s) dem $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}$ zugeordnet werden. Die Resonanzen bei $\delta_{\text{CF}_2} -106,4$ ppm (s) und bei $\delta_{\text{CF}_3} -82,7$ ppm (s) entsprechen vermutlich dem $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}_2$.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden neben den Resonanzsignalen für $\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ auch die Signale für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ beobachtet.

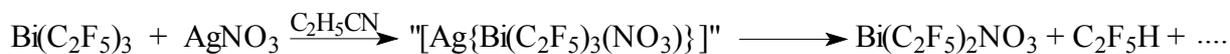
Bei der analogen Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit Überschuss an AgF wird die Bildung von AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ im ^{19}F -NMR-Spektrum neben $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ und $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}$ detektiert:



2.4.6.0. Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit AgNO_3

Bei der Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit einem halogenidfreien Silbersalz wie AgNO_3 in Propionitril bei Raumtemperatur wird ein ähnlicher Reaktionsverlauf, wie in Kapitel 2.4.5.0. beschrieben, beobachtet.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden neben den Hauptsignalen bei δ_{CF_2} $-100,2$ ppm (s) mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 329 Hz und bei δ_{CF_3} $-82,0$ ppm (s) für $\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ zwei neue Resonanzsignale bei δ_{CF_2} $-104,6$ ppm (s) mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 328 Hz und bei δ_{CF_3} $-81,4$ ppm (s) detektiert. Vermutlich handelt es sich hierbei um eine Verbindung des Typs $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_{3-n}(\text{NO}_3)_n]$.



Vermutlich reagiert das intermediär gebildete „ $\text{Ag}[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{NO}_3)]$ “ bei Raumtemperatur mit dem Lösungsmittel und führt zur Bildung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{NO}_3$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$.

Der Vergleich der ^{19}F -NMR-Daten ähnlicher Verbindungen (Tabelle 4) lässt den Schluß zu, dass es sich hierbei um $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{NO}_3$ handeln könnte.

Tabelle 4: ^{19}F -NMR-Daten aus der Literatur für $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)$ -Verbindungen

$\delta(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{CF}_2)$	Lösungsmittel	Verbindung	Literatur
$-81,7$ (s)	$-99,9$ (s)	CH_3CN	$\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$	[7]
$-80,8$ (s)	$-98,4$ (s-breit)	CH_2Cl_2	$\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{I}$	[10]
$-81,6$ (s)	$-100,0$ (s)		$\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_{3-n}\text{Br}_n$	[10]
$-80,4$ (s)	$-104,3$ (s)		$\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{OCOCH}_3$	[10]
$-81,9$ (s)	$-109,0$ (s)		$\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{OCOCH}_3)_2$	[10]
$-79,2$ (s)	$-100,7$ (s)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	$\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_2$	[10]
$-77,7$ (s)	$-104,6$ (s)	Diglyme	$\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_2$	[59]

-78,4 (s)	-95,5 (s)	C ₂ H ₅ CN	Bi(C ₂ F ₅) ₂ Cl	[10]
-78,3 (s)	-95,3 (s)	C ₂ H ₅ CN	Bi(C ₂ F ₅) _{3-x} Cl _x	[10]
-77,4 (s)	-101,5 (s)	Diglyme	Bi(C ₂ F ₅)Br ₂	[10]
-82,1 (s)	-100,1 (s)	Diglyme	Bi(C ₂ F ₅) ₂ Br	[59]
-85,2	-108,2 (s,br)		Bi(C ₂ F ₅)(C ₂ H ₅) ₂	[10]
-85,3	-107,6 (s,br)		Bi(C ₂ F ₅) ₂ (C ₂ H ₅)	[10]
-82,5 (s)	-111,5 (s)		M _x Bi(C ₂ F ₅) _{3-x}	[10]
			M = Na, K	

2.4.7.0. Die Umsetzung von Bi(C₂F₅)₃ mit [(CH₃)₄N]⁺[I(C₂F₅)₂]⁻

Um die Ergebnisse der Kapitel 2.2.2.0. und 2.2.3.0. zu untermauern, wird Bi(C₂F₅)₃ mit Tetramethylammoniumbis(pentafluorethyl)iodat in THF bei -70 bis -55 °C umgesetzt. Die Umsetzung mit [(CH₃)₄N]⁺[I(C₂F₅)₂]⁻ hat dabei den Vorteil, dass als Nebenprodukt lediglich das leicht abdestillierbare C₂F₅I entsteht.



Bei der Umsetzung von I(C₂F₅)₂⁻ mit Bi(C₂F₅)₃ im Verhältnis 1,1 : 1 werden im ¹⁹F-NMR-Spektrum der THF-Lösung lediglich die Resonanzen der Edukte neben geringen Mengen an C₂F₅H detektiert. Dies zeigt, dass C₂F₅I in dieser Reaktion die stärkere Lewisäure ist als Bi(C₂F₅)₃.

Die Resonanzen, die bei der Umsetzung von [(CH₃)₃Si(C₂F₅)₂]⁻ mit Bi(C₂F₅)₃ für ein postuliertes [Bi(C₂F₅)₄]⁻-Anion detektiert wurden (Kapitel 2.2.2.0.), werden hierbei nicht beobachtet.

2.4.8.0. Zusammenfassung der Ergebnisse zum Reaktionsverhalten von Bi(C₂F₅)₃

Wie zu erwarten, reagiert Tris(pentafluorethyl)bismut als Fluoridionenakzeptor. Bei der Umsetzung von Bi(C₂F₅)₃ mit [(CH₃)₄N]F bei -60 °C wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch neben Signalen geringer Intensität für eine Bismut-Verbindung des Typs Bi(C₂F₅)_{3-n}F_n ein weiteres mit großer Intensität detektiert, welches [Bi(C₂F₅)₃F]⁻ zugeordnet wird.

Bei der Erwärmung der Reaktionsprobe auf Raumtemperatur erfolgt Zersetzung unter Bildung von Bi(C₂F₅)₂F.

Die Pentafluorethylierung von XeF_2 durch Umsetzung mit $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ gelingt nicht. Es konnte weder eine Oxidation von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ zu $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$, wie bei der entsprechenden Umsetzung von XeF_2 mit $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, noch eine nukleophile Pentafluorethylierung zu $\text{F-Xe-C}_2\text{F}_5$ oder $\text{Xe}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ beobachtet werden.

Es wurden keine gesicherten Hinweise für die Bildung von C_2F_6 oder C_4F_{10} gefunden, welche auf die intermediäre Bildung von FXeC_2F_5 oder $\text{Xe}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ bzw. $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2$ hindeuten könnten. Deren Bildung könnte durch reduktive Eliminierungsreaktionen aus den genannten Produkten erklärt werden.

Die analoge Reaktion von $\text{Bi}(\text{CF}_3)_3$ mit XeF_2 führt hingegen zu Zersetzungsprodukten, die eine intermediäre Trifluormethylierung des Xenondifluorids vermuten lassen [59,60].

Bei der Reaktion von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit Pentafluorpyridin konnte nach der Zugabe von Fluoridionen in katalytischer Menge ^{19}F -NMR-spektroskopisch eine Reaktion beobachtet werden. $4\text{-CF}_3\text{CF}_2\text{-C}_5\text{F}_4\text{N}$ wird neben BiF_3 erhalten. Möglicherweise bildet $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit einem Fluoridion intermediär das tetrakoordinierte Fluorobismutat-Anion $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}]^-$, welches dann die C_2F_5 -Gruppen überträgt. Die Substitution findet ausschließlich in 4-Position statt.

^1H -NMR-spektroskopisch wird bei der Umsetzung von Benzylchlorid mit $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ in Pyridin kein Indiz für die Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ gefunden.

Jedoch wird eine Reaktion zusammen mit dem Lösungsmittel Pyridin beobachtet. Aus den ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten der erhaltenen Verbindung, $2\text{-CF}_3\text{CF}_a\text{F}_b\text{-C}_5\text{H}_5\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, wird ersichtlich, dass es sich hierbei um ein ABM_3X -Spin-System handelt. Dabei werden für die CF_2 -Gruppen zwei magnetisch nicht äquivalente Fluoratome detektiert.

In Übereinstimmung mit [68] wird also vorwiegend die 2-Position des Pyridinium-Kations von den C_2F_5 -Gruppen nukleophil angegriffen.

AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ werden durch Reaktion von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit einem Überschuss an AgF neben Bildung einer Bismut-Verbindung des Typs $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_{3-n}\text{F}_n$ ($n = 1, 2$) erhalten.

Die Bildung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{NO}_3)$ wird durch Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit AgNO_3 im molaren Verhältnis 1:1 ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Die untersuchten Reaktionen zeigen, dass $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen in der Lage ist, eine nukleophile Übertragung von C_2F_5 -Gruppen zu ermöglichen.

2.5.0.0. Alternative Methoden zur Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$

Die erste Alkylantimon(III)-Verbindung, das Trimethylantimon, wurde in der Mitte des 19. Jahrhunderts durch H. Landolt synthetisiert [71].

1882 konnte Triphenylantimon als erster Vertreter einer Arylantimon(III)-Verbindung durch A. Michaelis und A. Reese dargestellt werden [72].

1952 berichteten G. Wittig et al. über die Darstellung von Pentaphenyl- und Pentamethylantimon [73,74].

Aufgrund der höheren Oxidationstufe des Antimons in diesen Verbindungen erweisen sich beide Moleküle erwartungsgemäß weniger stabil als ihre niedervalenten Homologen.

Ein neues Gebiet der Antimonchemie wurde 1957 durch J.W. Dale et al. mit der Synthese von $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$, der ersten Perfluoralkyl-Antimon(III)-Verbindung, erschlossen [75].

Einige Jahre später berichteten M. Field, O. Glemser und G. Christoph über Tris(pentafluorphenyl)antimon, der ersten Perfluorarylantimon(III)-Verbindung [76].

Die erste Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ wird 1970 von R.A. Setterquist [77] beschrieben. $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ wurde für eine Mischpolymerisation als Katalysator eingesetzt. Die Darstellung erfolgte analog zu dem von J.W. Dale, H.J. Emelèus, R.N. Haszeldine und J.H. Moss beschriebenen Autoklaven-Reaktionsverfahren zur $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ -Synthese [75]. Die so dargestellte Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 46 °C bei 63 Torr wurde jedoch ohne weitere Untersuchung und Charakterisierung von R.A. Setterquist als $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ postuliert und eingesetzt.

Diese Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit dem von R.A. Setterquist beschriebenen Verfahren gelang 1991 H. Klußmann [78] nicht. Er konnte zeigen, dass bei der Umsetzung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ mit elementarem Antimon bei 170 °C nicht, wie von Setterquist postuliert, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, sondern $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{I}$ entsteht.

D. Naumann et al. konnten 1997 Tris(pentafluorethyl)antimon durch Umsetzung von SbX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit $\text{Cd}(\text{C}_2\text{F}_5)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ in CH_3CN im Verhältnis 1:4 selektiv darstellen [43]. Die Darstellung erfolgte analog zu dem von D. Naumann, W. Tyrra und F. Leifeld beschriebenen Verfahren zur $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ -Synthese [70].

In Hinblick auf die bei den Umsetzungen anfallenden, umweltbelastenden Cadmiumsalze wurde nach einem alternativen Synthese-Verfahren zur Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ bzw. $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ gesucht.

Neue Darstellungsmethoden von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ wurden in der vorliegenden Arbeit zum einen durch oxidative Perfluoralkylierung von elementarem Antimon in Anlehnung an [11,12], und zum anderen durch polare Perfluoralkylierung von Antimontrihalogeniden mittels AgC_2F_5 aufgezeigt.

Ebenfalls konnte $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch direkte Reaktion von SbF_3 mit $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ in DMF bei Raumtemperatur selektiv dargestellt werden.

Eine weitere Synthesemethode von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ wurde analog zur Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch die Reaktion von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ mit elementarem Antimon in Gegenwart von Kupfer unter den in Kapitel 2.3.3.0. beschriebenen Bedingungen durchgeführt.

2.5.1.0. Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von $\text{AgF}/(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit Sb

Bei den Umsetzungen von $\text{AgF}/(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit Antimon in Acetonitril bei Raumtemperatur wird Tris(pentafluorethyl)antimon selektiv gebildet.



Die zeitabhängige ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion zeigt, dass nach zwei Stunden neben $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ noch weitere Perfluorethylantimon-Verbindungen vorliegen, die jedoch innerhalb von zwei Tagen selektiv zu $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ weiterreagieren.

$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ wurde als eine farblose bis leicht gelbliche Flüssigkeit in 49% iger Ausbeute, bezogen auf Antimon erhalten, welche sich schon bei flüchtigem Kontakt mit der Umgebungsluft unter Rauchbildung zersetzt. Die erhaltenen ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Daten stimmen mit Literaturwerten [43,44] überein.

Als Lösungsmittel können sowohl DMF als auch Nitrile eingesetzt werden.

2.5.2.0. Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von $\text{AgF}/(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)$ mit SbCl_3

Bei den Umsetzungen von $\text{AgF}/(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)$ mit Antimon(III)halogeniden in Acetonitril bei Raumtemperatur wird Tris(pentafluorethyl)antimon ebenfalls nach 24 Stunden selektiv gebildet.

^{19}F -NMR-spektroskopisch wird nach etwa 2 Stunden Reaktionszeit die Bildung der teilsubstituierten Antimon-Verbindungen $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_2$ und $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}$ neben $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ beobachtet.

Die Reaktionsbedingungen entsprechen dabei den oben angegebenen.

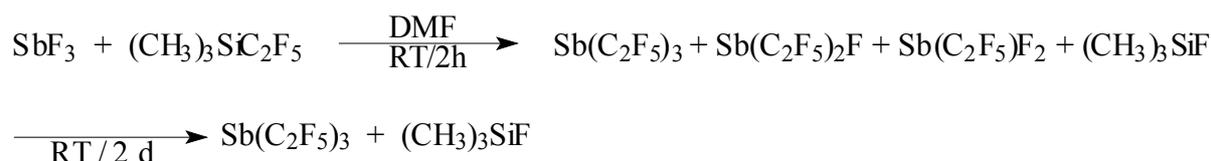


Der Vorteil dieser Reaktionsführung liegt in einer etwas kürzeren Reaktionszeit bei einer vergleichbaren Ausbeute von 57 % (bezogen auf SbCl_3).

2.5.3.0. Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SbF_3 in DMF

Bei den vorliegenden Umsetzungen kann zwischenzeitlich das Auftreten der teilsubstituierten Antimon-Verbindungen $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}_2$ und $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}$ neben $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet werden. Wie aus der Literatur [44,70] ersichtlich, folgen die ^{19}F -NMR-Verschiebungen der CF_2 -Gruppe von gemischten Pentafluorethylelement- bzw. der CF_3 -Gruppen von gemischten Trifluormethylelement-Halogeniden dem gleichen Trend. So erfährt sowohl die CF_2 -Gruppe in den gemischten Pentafluorethylelement-Halogeniden als auch die CF_3 -Gruppe in den entsprechenden Trifluormethylelement-Halogeniden mit zunehmendem Halogenid-Anteil eine Hochfeldverschiebung.

Die ^{19}F -NMR-spektroskopischen Untersuchungen nach zweistündiger Reaktionszeit zeigen ein Verhältnis der Integrale der CF_2 -Gruppen in den Verbindungen $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}$ und $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}_2$ von 100 : 30 : 10.



Nach 2 Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur werden im ^{19}F -NMR-Spektrum nur die Resonanzen für $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ detektiert.

Tabelle 5 : ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in DMF bei Raumtemperatur nach zwei Stunden

$\delta(\text{CF}_3)$ [ppm]	$\delta(\text{CF}_2)$ [ppm]	Integral $\delta(\text{CF}_2)$	Verbindung
-81,8	-107,9	100	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
-81,3	-115,5	30	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}$
-80,5	-122,5	10	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}_2$

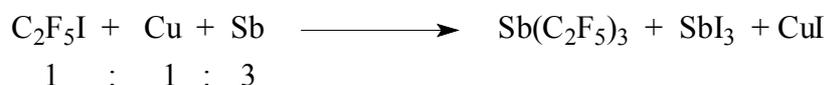
Bei dem Vergleich zwischen den oben aufgeführten ^{19}F -NMR-Daten mit den aus der Literatur [43,44] bekannten wird ersichtlich, dass die chemischen Verschiebungen für die CF_2 -Gruppen Solvens bedingt von einander etwas abweichen (vgl. Tabellen 5 und 6).

Tabelle 6 : ^{19}F -NMR-Daten für $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_{3-n}\text{X}_n$ -Verbindungen in CH_3CN ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) [44]

$\delta(\text{CF}_3)$ [ppm]	$\delta(\text{CF}_2)$ [ppm]	Zuordnung
-82,0	-105,4	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
-81,5	-116,9	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}$
-80,7	-123,5	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}_2$
-81,1	-111,0	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}$
-79,8	-115,3	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_2$

2.5.4.0. Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ mit elementarem Antimon und Kupfer bei 130 bis 160 °C

Die Darstellung erfolgte analog zu dem in Kapitel 2.3.3.0. beschriebenen Verfahren zur $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ -Synthese, jedoch mit anderer Stöchiometrie.



Nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen werden im ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben den Resonanzen von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ die Signale einer weiteren Pentafluorethyl-Verbindung detektiert, die $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ zugeordnet werden können.

Eine saubere Isolierung von Tris(pentafluorethyl)antimon gelang durch inerte Filtration und anschließende fraktionierte Destillation im Vakuum (siehe Tabellen 7 und 8).

Tabelle 7 : ^{19}F -NMR-Daten von isoliertem $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ ohne Lösungsmittel

$\delta(\text{CF}_3)$ [ppm]	$\delta(\text{CF}_2)$ [ppm]	Verbindung
-83,9	-105,5	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 284 \text{ Hz}$	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 316 \text{ Hz}$	

Tabelle 8 : ^{13}C -NMR-Daten von isoliertem $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ ohne Lösungsmittel (Abbildung 13).

$\delta(\text{CF}_3)$ [ppm]	$\delta(\text{CF}_2)$ [ppm]	Verbindung
123,2 (t, q)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 316$ $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 45$	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
117,8 (q, t)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 284$ $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 29$	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$

Neben nicht umgesetztem elementarem Antimon und Kupfer wird im Rückstand der Reaktionsmischung ein hellgraues Pulver vorgefunden, welches als Kupfer(I)iodid identifiziert werden konnte.

Ferner wurde eine geringe Menge eines roten Feststoffs erhalten, welcher massenspektrometrisch als Antimon(III)iodid identifiziert werden konnte.

Die weiteren Untersuchungen zeigen, dass eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf etwa $130 \text{ }^\circ\text{C}$ zur vermehrten Bildung von SbI_3 führt. Damit verbunden ist eine niedrigere Ausbeute an $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$.

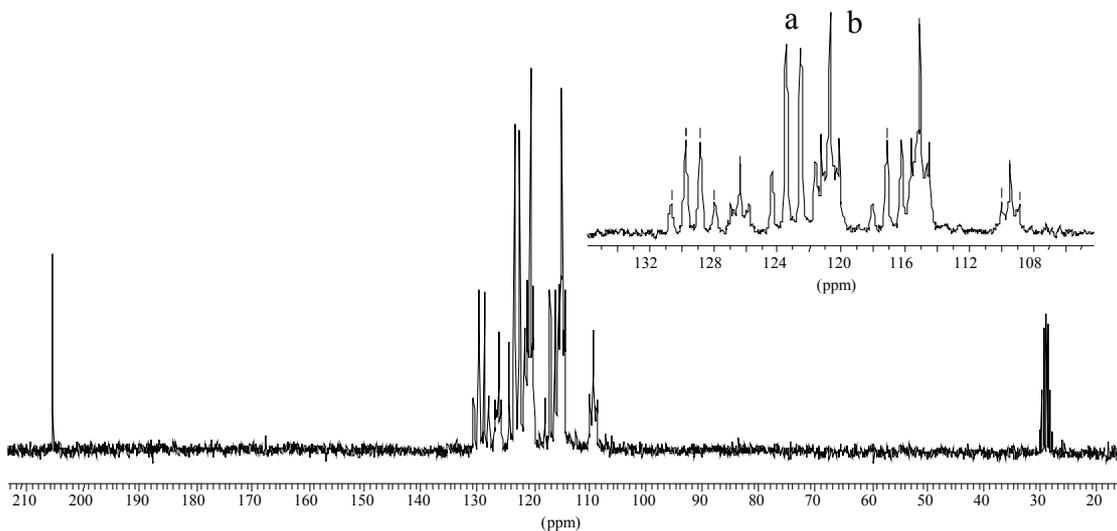


Abbildung 13 : ^{13}C -NMR-Spektrum von a) $\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$, b) $\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$

2.5.5.0. Die Umsetzung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$

Bei der Umsetzung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ im Verhältnis 1 : 1 werden im ^{19}F -NMR-Spektrum in Glyme neben den Signalen für $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ zwei Hauptresonanzen bei $\delta_{\text{CF}_2} -112,5$ ppm (s) und bei $\delta_{\text{CF}_3} -81,4$ ppm (s) detektiert.

Entsprechende ähnliche chemische Verschiebungen werden auch bei der Umsetzung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ für das postulierte $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$ -Anion bei $\delta_{\text{CF}_2} -110,6$ ppm (s) beobachtet (Kapitel 2.2.8.0). Zieht man die chemischen Verschiebungen für das $[\text{Bi}(\text{CF}_3)_3\text{F}]^-$ -Anion im Vergleich zum $[\text{Bi}(\text{CF}_3)_4]^-$ in Betracht, zeigt sich, dass auch hier die Differenz nur wenige ppm beträgt [25].

Zwei weitere Signale mit geringeren Intensitäten werden bei $\delta_{\text{CF}_2} -118,3$ ppm (s) und bei $\delta_{\text{CF}_3} -81,9$ ppm (s) detektiert. Unter Berücksichtigung der Literaturdaten (Tabelle 6) liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}$ handelt.

Die Signale bei $\delta_{\text{CF}_2} -128,9$ ppm (s) und bei $\delta_{\text{CF}_3} -87,5$ ppm (s) können C_4F_{10} zugeordnet werden.

2.5.6.0. Zusammenfassung der Ergebnisse zum Reaktionsverhalten von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$

Es wurden vier neue Synthese-Methoden zur Darstellung von Tris(pentafluorethyl)antimon untersucht.

Der Darstellungsweg über nukleophile Substitution von Antimon(III)fluorid mit Trimethyl (pentafluorethyl)silan führt nach kurzen Reaktionszeiten zur Bildung von Tris (pentafluorethyl)antimon.

Als weitere Darstellungsmöglichkeit wurde die nukleophile Substitution bzw. oxidative Pentafluorethylierung von Antimon(III)halogeniden bzw. elementarem Antimon mit Pentafluorethylsilber untersucht. Auf diesem Syntheseweg ist es möglich, lösungsmittelfreies Tris(pentafluorethyl)antimon in Ausbeuten zwischen 49-57 % zu isolieren.

Die Umsetzung von elementarem Antimon mit Pentafluoriodethan in Gegenwart von elementarem Kupfer (130-160 °C ; 3 Tage) ergibt Tris(pentafluorethyl)antimon in Ausbeuten von 59-68 %, (bezogen auf umgesetztes $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$).

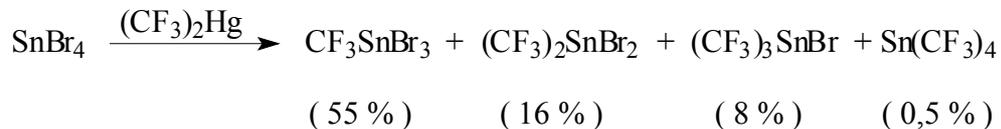
Die hier untersuchten Darstellungsmethoden stellen alternative Synthesewege zur herkömmlichen Reaktion von Antimonhalogeniden mit Cadmium-Verbindungen [44] dar. Bei der Umsetzung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ konnte eine Reaktion mit Fluoridionen beobachtet werden, die vermutlich zur Bildung von $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}]^-$ -Anion führt.

2.6.0.0. Versuche zur Darstellung von SnC₂F₅-Derivaten

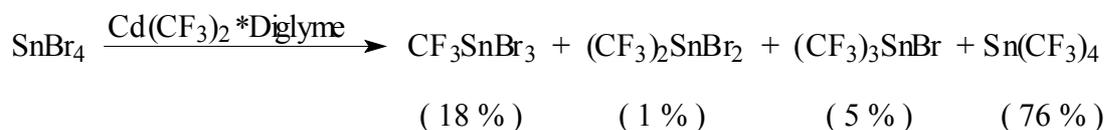
Über CF₃-substituierte Zinn-Verbindungen wurde bereits mehrfach berichtet, jedoch blieb die Zahl der bekannten Derivate aufgrund unzureichender Darstellungsmethoden lange Zeit begrenzt [79-89].

Trifluormethyl-substituierte Stannane des Typs (CF₃)_nSnX_{4-n} (X = Halogen) sind prinzipiell durch Reaktion von SnX₄ mit CF₃-Radikalen [90,91] sowie durch CF₃-Übertragung mittels Hg(CF₃)₂ [81,89,92] bzw. donorstabilisiertem Cd(CF₃)₂*D (D = Diglyme) [82] zugänglich. Obwohl die in der Literatur [90,91] beschriebene Methode kaum für präparative Anwendungen geeignet ist, konnte damit reines Sn(CF₃)₄ für strukturelle und schwingungsspektroskopische Untersuchungen dargestellt werden [93].

CF₃-Gruppen-Übertragungen durch Hg(CF₃)₂ auf das Zinnatom erfordern thermische Bedingungen, die bereits unter Difluorcarben-Eliminierung zur Zersetzung der Zielverbindungen führen. Als Triebkraft dieser Eliminierung wird die Ausbildung der thermodynamisch günstigeren Sn-F-Bindung gewertet. Bei sorgfältiger Temperaturkontrolle liegt die Ausbeute bei ca. 10 % [89].



Hingegen führt die Umsetzung von SnBr₄ mit Cd(CF₃)₂*Diglyme bereits bei Raumtemperatur zur Bildung von Sn(CF₃)₄ [82].



Im Gegensatz zu den homoleptischen Perfluororganozinn-Verbindungen Sn(CF₃)₄ [82], Sn(CF=CF₂)₄ [94], Sn(C₆F₅)₄ [95] und Sn(C₃F₇)₄ [96], ist Sn(C₂F₅)₄ bis heute unbekannt. Jedoch existieren einige Perfluoralkylzinn-Verbindungen, die zum Teil mit C₂F₅-Gruppen substituiert sind.

1960 berichteten F.G.A. Stone und P.M. Treichel über die Synthese von $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ durch Reaktion von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ und Magnesium in THF bei Raumtemperatur. Hierbei wurde eine Ausbeute von 34 % mit einem Reinheitsgrad von 98 % erzielt.

Bei analogen Reaktionen konnten sie $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ mit einer Ausbeute von 16 % neben $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)$ mit 48 %iger Ausbeute darstellen [97].

Neunzehn Jahre später berichteten S.E. Ulrich und J.J. Zuckerman über die Synthese von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{I})\text{C}_2\text{F}_5$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ und $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SnC}_2\text{F}_5$ gemäß folgendem Syntheseweg [98]:



H. Lange und D. Naumann konnten 1985 durch Umsetzung von Perfluoralkylcadmium-Verbindungen, $(\text{R}_f)_2\text{Cd}\cdot\text{D}$ ($\text{D} = \text{Glyme}, \text{Diglyme}, 2 \text{ Pyridin}, 2 \text{ CH}_3\text{CN}$; $\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5, \text{i-C}_3\text{F}_7$), mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnONO}_2$ Zinn-Derivate des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{SnR}_f$ neben $\text{R}_f\text{CdONO}_2\cdot\text{D}$ synthetisieren [99].

Aufgrund der Präsenz der Spin- $\frac{1}{2}$ -Isotope ^{119}Sn , ^{117}Sn und ^{115}Sn , mit den natürlichen Häufigkeiten von 8,56 %, 7,61 % bzw. 0,35 %, die zu charakteristischen Satellitenspektren führen, ist die NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von CF_3 - neben CF_3CF_2 -Stannanen besonderes gut geeignet. Während die CF_3CF_2 -Gruppen und damit die ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Resonanzen nur verhältnismäßig geringfügig auf die Art der übrigen Substituenten am Zinn ansprechen, reagieren die Zinn-Resonanzen sowie die Kopplungen zum Zinnatom höchst empfindlich auf elektronische Änderungen am Zinnatom.

Daher wurde versucht, mittels NMR-Spektroskopie aufzuklären, welche Zinn-Derivate bei der Reaktion gebildet wurden.

Da in der Literatur sehr wenige Zinn- C_2F_5 -Verbindungen beschrieben sind, werden zur Interpretation der NMR-Daten von Zinn(IV)-Derivaten des Typs $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_{4-n}\text{X}_n$ die analogen $\text{Sn}(\text{CF}_3)_{4-n}\text{X}_n$ bzw. $\text{Sn}(\text{C}_3\text{F}_7)_{4-n}\text{X}_n$ -Verbindungen als Grundlage herangezogen.

Die Zuordnungen werden durch Vergleich der ^{19}F -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopischen Daten der CF_3 -, $\alpha\text{-CF}_2$ mit den entsprechenden C_2F_5 - Zinnverbindungen aus den Tabellen 9-12 getroffen.

Tabelle 9: Zusammenstellung von Literaturdaten aus [100]Ausgewählte NMR-Daten von $\text{Sn}(\text{CF}_3)_{4-n}\text{X}_n$ -Verbindungen des Typs ($n = 1-4$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Verbindung	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{19}\text{F})$	$^2\text{J}(^{119/117}\text{Sn}-^{19}\text{F})$	$^1\text{J}(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$
$\text{Sn}(\text{CF}_3)_4$	-350,4	-38,7	542/518	1001/957
$(\text{CF}_3)_3\text{SnI}$	-389,2	-41,9	579/533	1035/989
$(\text{CF}_3)_2\text{SnI}_2$	-542,2	-45,0	629/598	1096/1047
$(\text{CF}_3)\text{SnI}_3$	-929,7	-49,5	693/664	1196/1143
$(\text{CF}_3)_3\text{SnCl}$	-	-42,2	636/606	1179/1127
$(\text{CF}_3)_2\text{SnCl}_2$	-	-44,5	773/739	1498/1432
$(\text{CF}_3)\text{SnCl}_3$	-	-44,8	966/924	2055/1964
$(\text{CF}_3)_3\text{SnBr}$	-	-42,4	616/586	1132/1082
$(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$	-	-45,0	725/690	1355/1295
$(\text{CF}_3)\text{SnBr}_3$	-	-48,9	878/836	1719/1643
$(\text{CF}_3)_3\text{SnF}$	-	-53,1 (CF_3) -182,0 (F)	683/655	-

Tabelle 10: Ausgewählte NMR-Daten von anionischen $\text{Sn}(\text{CF}_3)$ - Verbindungen [102]

Verbindung	$\delta(^{19}\text{F})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F})$	$^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$
$[\text{Sn}(\text{CF}_3)_3]^-$	-41,7	152,7	64,5	589	367,2
$[\text{Ag}\{\text{Sn}(\text{CF}_3)_3\}_2]^-$	-44,0	145,0	-	-	359,8
$[\text{Sn}(\text{CF}_3)_3]_2$	-41,8	134,7	477	816	354,8

Tabelle 11: Ausgewählte NMR-Daten von $\text{Sn}(\text{C}_3\text{F}_7)$ -Verbindungen [99]

δ [ppm]; J [Hz]	$\text{Sn}(\text{C}_3\text{F}_7)_4$	$(\text{CH}_3)\text{Sn}(\text{C}_3\text{F}_7)_3$	$\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{Sn}(\text{C}_3\text{F}_7)_2$
$\delta^{19}\text{F}$ (CF_3)	-79,9 *	-80,1	-79,8
$\delta^{19}\text{F}$ (α - CF_2)	-102,5	-108,7	-113,2
$\delta^{19}\text{F}$ (β - CF_2)	-118,4	-120,8	-121,3
$^2\text{J}(\text{SnF})$	386,9	308,4	358
$\delta^{13}\text{C}$ (CF_3)	118	-	-
$\delta^{13}\text{C}$ (α - CF_2)	130,5	-	-
$\delta^{13}\text{C}$ (β - CF_2)	109	-	-
$\delta^{13}\text{C}$ (CH_3)	-	1,1	1,2
$^2\text{J}(\text{Sn-H})$	-	66	67,8
$^1\text{J}_{(\text{CF})}$ (CF_3)	256	-	-
$\text{J}_{(\text{CF})}$ (α - CF_2)	309	-	-
$^1\text{J}_{(\text{CF})}$ (β - CF_2)	287	-	-
$^2\text{J}_{(\text{CF})}$ (α - CF_2)	57	-	-
δ (Sn)	-248	-131	-42
$^3\text{J}(\text{Sn-F})$	15	-	-

* = Dieses wird in der Literatur [96] fälschlicherweise mit (-89,9 ppm) angegeben.

Nach den bereits beschriebenen, erfolgreichen Synthesen von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ und $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung mit dem sowohl polar als auch oxidativ wirkenden Perfluoralkylierungs-Reagenz AgC_2F_5 mit elementarem Bismut bzw. BiBr_3 sowie elementarem Antimon bzw. SbCl_3 soll nun untersucht werden, ob eine analoge Synthese von SnC_2F_5 -Derivaten über dieses Reagenz möglich ist.

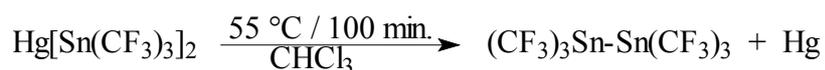
Analoge Zinn(II)- C_2F_5 -Derivate sind in der Literatur bis heute jedoch unbekannt. Es bleibt zu klären ob das $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ durch Oxidation vom Zinn bzw. nukleophile Substitution von SnCl_2 mit AgC_2F_5 darstellbar ist.

Über Perfluororganozinn(II)-Derivate ist wenig bekannt. $\text{Hg}[\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ [101] kann formal als Quecksilber-bis(tris(pentafluorophenyl)stannat(II)) betrachtet werden, Während die in [103] beschriebenen Derivate „ $\text{Sn}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Sn}(\text{CF}_3)\text{Cl}$ “ Fehlinterpretationen von NMR-spektroskopischen Daten zu sein scheinen.

N. Jahn gelang 1994 [102] der sichere Nachweis von $\text{Sn}(\text{CF}_3)_2$ über Komplexe Reaktionsfolgen gemäß:

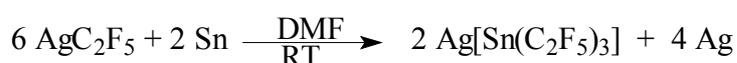


Bei einer weiteren Reaktion durch Erwärmung von $\text{Hg}[\text{Sn}(\text{CF}_3)_3]_2$ auf $55\text{ }^\circ\text{C}$ konnte die Bildung von Hexakis(trifluormethyl)distannan $(\text{CF}_3)_3\text{Sn-Sn}(\text{CF}_3)_3$ neben elementarem Quecksilber nachgewiesen werden [102].



2.6.1.0. Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Reaktion von AgC_2F_5 mit elementarem Zinn

Zur Klärung, ob eine oxidative Pentafluorethylierung von elementarem Zinn durch AgC_2F_5 zu einer Zinn(IV)-Verbindung führen kann, wurde zunächst die Reaktion von AgC_2F_5 mit Zinnpulver bei Raumtemperatur in DMF durchgeführt.



Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden zwei neue Signalgruppen für zinnhaltige Verbindungen detektiert.

Bei δ_{CF_2} $-117,2$ ppm (s) mit einer $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstanten von 116 Hz und bei δ_{CF_3} $-82,8$ ppm (s) werden zwei Resonanzen beobachtet. Weitere Resonanzsignale werden bei δ_{CF_2} $-120,5$ ppm (s) und δ_{CF_3} $-82,1$ ppm (s) detektiert, deren $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstante 125 Hz beträgt.

Die Kopplungskonstanten der CF_3 -Gruppen konnten wegen Signal-Überlagerungen nicht bestimmt werden. Das Integrations-Verhältnis der beiden Signale bei δ_{CF_2} $-117,2$ ppm (s) und δ_{CF_2} $-120,5$ ppm (s) beträgt 3,6 : 1.

Die beiden $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstanten können Zinn(II)-Verbindungen zugeordnet werden, da die Beträge der Kopplungskonstanten im Vergleich zu Werten literaturbekannter Zinn(IV)-Verbindungen zu klein ausfallen [96,97].

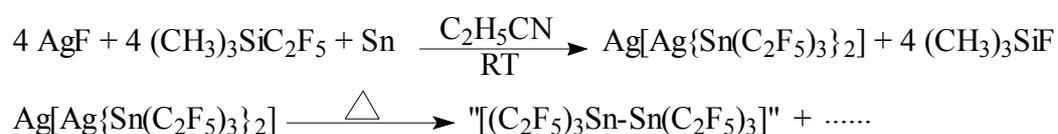
Unter Berücksichtigung der Literaturdaten (Tabelle 10) und Daten aus ESI-Massenspektren von $\text{Ag}[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3] \cdot 2\text{D}$ [104] liegt die Vermutung nahe, dass das Signal bei δ_{CF_2} $-117,2$ ppm (s) dem $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ -Anion und das Signal bei δ_{CF_2} $-120,5$ ppm (s) dem $\text{Ag}_2[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]_2$ zugeordnet werden können.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wird ein Signal bei δ_{Sn} $-49,3$ ppm für " $\text{Ag}[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ " als Multipllett detektiert. Eine Aussage über Kopplungskonstanten ist aufgrund der schlechten Auflösung des Signals nicht möglich.

Die Oxidationskraft von AgC_2F_5 reicht unter den gewählten milden Bedingungen offensichtlich nicht aus, um elementares Zinn bis zur Oxidationsstufe(IV) zu oxidieren. Statt dessen werden vermutlich Zinn(II)-Verbindungen gebildet.

Um das Reaktionsverhalten genauer zu untersuchen, wird ein weiterer Ansatz in Propionitril bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Probe wird nach 10 Minuten Reaktionszeit ^{19}F -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch untersucht.

Möglicherweise wird zunächst eine Zinn(II)-Verbindung des Typs „ $\text{Ag}[\text{Ag}\{\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\}_2]$ “ gebildet, welche bei der Erwärmung des Reaktionsansatzes auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ zu Hexakis-(pentafluorethyl)distannan weiterreagiert.



Es ist denkbar, dass eine Reduktion des Silberatoms im Komplex zu elementarem Silber stattfindet, wobei das Zinn oxidiert wird.

Ähnliche Beobachtungen werden in der Literatur [102] bei der Erwärmung von $\text{Hg}[\text{Sn}(\text{CF}_3)_3]_2$ beschrieben.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden neben den Signalen für $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ zwei weitere intensive Signale für eine zinnhaltige Verbindung, möglicherweise $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Sn-Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, bei $\delta_{\text{CF}_2} -115,7\text{ ppm}$ (s) und $\delta_{\text{CF}_3} -82,4\text{ ppm}$ (s) detektiert. Weitere Signale geringerer Intensität werden bei $\delta_{\text{CF}_2} -117,4\text{ ppm}$ (s) und bei $\delta_{\text{CF}_3} -81,6\text{ ppm}$ (s) detektiert, welche dem $\text{Ag}[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ zugeordnet werden können.

Die Kopplungskonstanten der CF_3 - bzw. CF_2 -Gruppen konnten nicht bestimmt werden.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum werden nur zwei Resonanzen bei $\delta -49,3\text{ ppm}$ und bei $-131,4\text{ ppm}$ detektiert. Das Signal bei $\delta_{\text{Sn}} -49,3\text{ ppm}$ kann der Zinn(II)-Verbindung $\text{Ag}[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ und das bei $\delta_{\text{Sn}} -131,4\text{ ppm}$ möglicherweise der „ $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Sn-Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ “ zugeordnet werden.

Die Kopplungskonstanten der CF_2 -Gruppen können wegen Signal-Überlagerungen nicht bestimmt werden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden eine Reihe von Resonanzen im Bereich von 114 ppm bis 136 ppm für Zinnverbindungen detektiert, welche wegen Überlagerung der Signale nicht einzeln identifiziert werden können.

Offensichtlich reicht die Oxidationskraft von AgC_2F_5 auch bei einer Reaktionstemperatur von $80\text{ }^\circ\text{C}$ nicht aus, um elementares Zinn bis zur Oxidationsstufe (IV) zu oxidieren.

2.6.2.0. Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von AgF und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$)

2.6.2.1. Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von AgF und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnCl_4

Perfluorethylsilber, hergestellt aus Trimethyl(pentafluorethyl)silan und Silberfluorid, wird mit Zinntetrachlorid im stöchiometrischen Verhältnis von etwa 4 : 1 in Propionitril bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden neben den Signalen für die Edukte zwei neue Resonanzen detektiert.

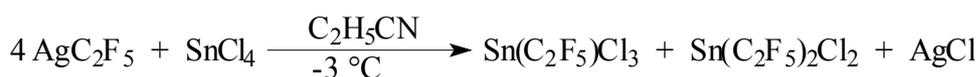
Die Signale bei $\delta_{\text{CF}_2} -118,5\text{ ppm}$ (s) mit einer $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstanten von 743 bzw. 706 Hz und bei $\delta_{\text{CF}_3} -79,4\text{ ppm}$ (s) können anhand von ^{119}Sn -NMR-Messungen $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_3$ zugeordnet werden.

Im $^{119}\text{Sn}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum wird bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ nur ein Signal bei $\delta_{\text{Sn}} -570\text{ ppm}$ (s) detektiert.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ist dieses Signal zu einem Triplett aufgespalten. Dabei kann die $^2J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstante zu 744 Hz bestimmt werden (siehe Abbildung 14).

Bei der Erwärmung der Probe auf $-3\text{ }^\circ\text{C}$ wird im ^{119}Sn -NMR-Spektrum die Bildung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$ neben $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_3$ beobachtet.

Folgender Reaktionsverlauf scheint also wahrscheinlich:



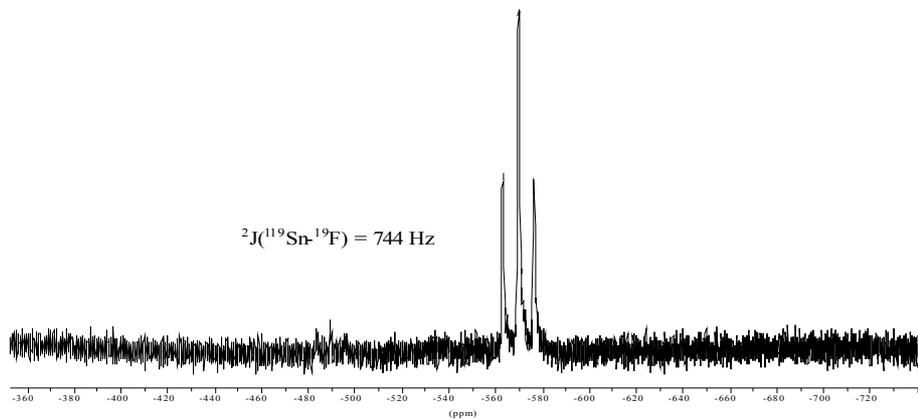


Abbildung 14: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_3$ bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$

Zur weiteren Untersuchung des Reaktionsverlaufes wird die Reaktionsprobe auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und nach 15 Minuten ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch vermessen. Neben den Signalen für die Edukte und $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_3$ werden zwei neue Signale bei δ_{CF_2} $-117,4\text{ ppm}$ (s) mit $^2\text{J}(^{119/117}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstanten von 673 bzw. 643 Hz und bei δ_{CF_3} $-79,8\text{ ppm}$ (s) detektiert, die anhand des Aufspaltungsmusters im ^{119}Sn -NMR-Spektrums $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$ zugeordnet werden können (siehe Abbildung 15).

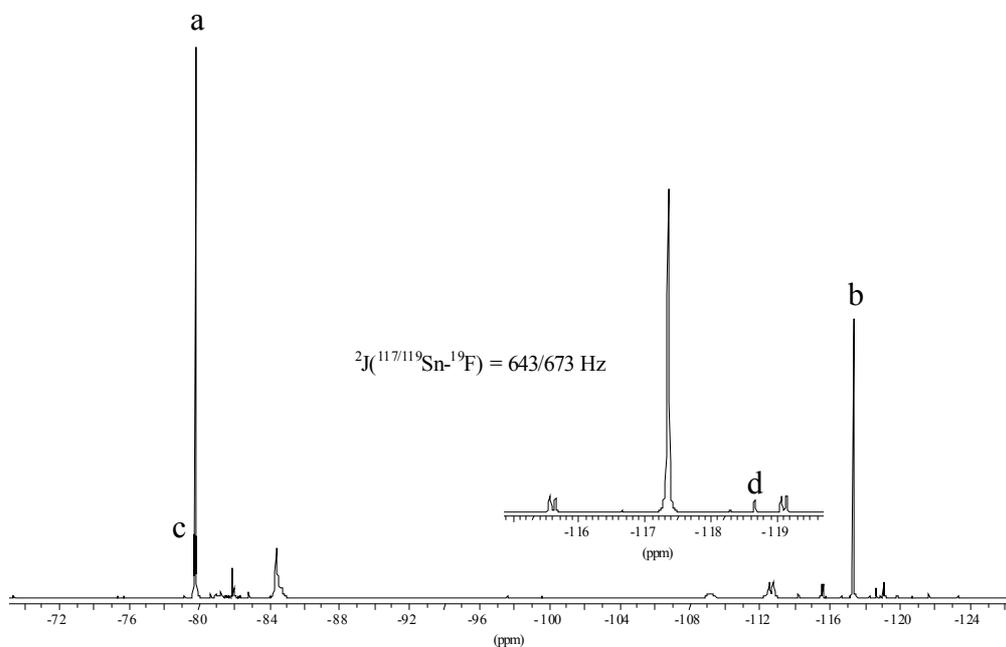
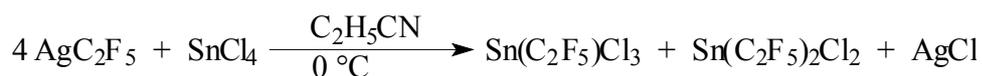


Abbildung 15: ^{19}F -NMR-Spektrum von a) $\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ b) $\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$
c) $\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{Cl}_3$ d) $\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{Cl}_3$

Das Integrations-Verhältnis der Signale der CF₂-Gruppen für die Verbindungen Sn(C₂F₅)Cl₃ und Sn(C₂F₅)₂Cl₂ beträgt im ¹⁹F-NMR-Spektrum etwa 4 : 15.

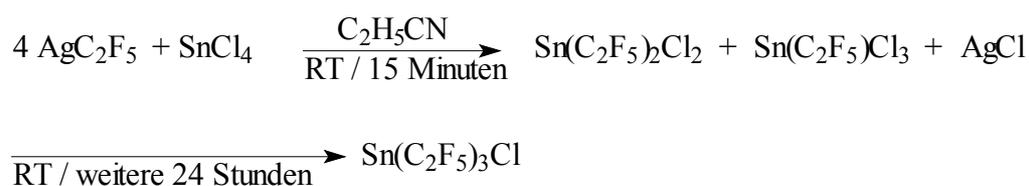
Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum wird neben dem Signal für Sn(C₂F₅)Cl₃ eine weitere Resonanz bei δ_{Sn} –483 ppm detektiert, welche durch die vier Fluoratome der zweier CF₂-Gruppen zum Quintett aufgespalten wird. Dabei kann die ²J(¹¹⁹Sn-¹⁹F_{CF₂})-Kopplungskonstante zu 672 Hz bestimmt werden. Anhand des Aufspaltungsmusters kann dieses Signal Sn(C₂F₅)₂Cl₂ zugeordnet werden.



Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nach 15 Minuten erneut ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

Während die Intensität des Signals bei δ_{CF₂} –117,4 ppm (s) für Sn(C₂F₅)₂Cl₂ zunimmt, nimmt die des Signals bei δ_{CF₂} –118,7 ppm (s) für Sn(C₂F₅)Cl₃ stark ab. Das Integrations-Verhältnis beträgt nun ca. 22 : 2.

Auch nach der Erwärmung der Probe auf Raumtemperatur werden nach 15 Minuten im ¹⁹F-NMR-Spektrum nur Resonanzen für die Verbindungen, Sn(C₂F₅)₂Cl₂ und Sn(C₂F₅)Cl₃, detektiert. Es wird kein Indiz für weitere Zinn-Verbindungen, wie z.B. Sn(C₂F₅)₃Cl bzw. Sn(C₂F₅)₄, gefunden. Aus diesem Grund wird ein Teil der Probe 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.



Im ¹⁹F-NMR-Spektrum werden primär Resonanzen bei δ_{CF₂} –113,6 ppm (s) mit einer ²J(¹¹⁹Sn-¹⁹F_{CF₂})-Kopplungskonstanten von 476 Hz und bei δ_{CF₃} –80,5 ppm (s) detektiert.

Die Signale lassen sich, wie weiter unten gezeigt, dem Sn(C₂F₅)₃Cl zuordnen (Abbildung 16).

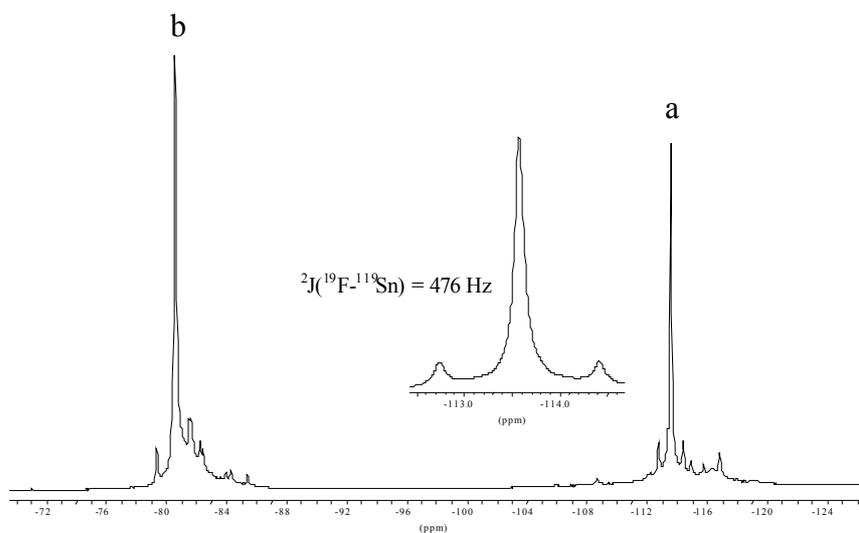
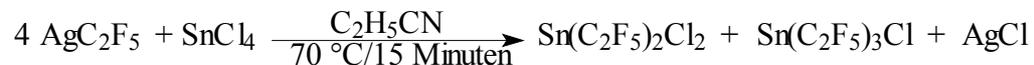


Abbildung 16: ^{19}F -NMR-Spektrum von a) $\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{Cl}$ b) $\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{Cl}$

Ein weiterer Teil der Probe (Teil B) wird auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und nach 15 Minuten erneut ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR spektroskopisch untersucht.



Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden neben den Signalen für $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$ weitere Resonanzen bei $\delta_{\text{CF}_2} -114,2\text{ ppm}$ (s) mit einer $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -, bzw. $^2\text{J}(^{117}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstanten von 478 bzw. 464 Hz und bei $\delta_{\text{CF}_3} -81,0\text{ ppm}$ (s) detektiert, welche dem $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ zugeordnet werden können.

Das Signal für $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ wird im ^{119}Sn -NMR-Spektrum als Septett bei $\delta_{\text{Sn}} -405\text{ ppm}$ mit einer $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstanten von 481 Hz detektiert, das für $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$ als Quintett bei $\delta_{\text{Sn}} -483\text{ ppm}$ mit einer $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstanten von 674 Hz (Abbildung 17). In dem $^{119}\text{Sn}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum erscheinen beide Signale als Singulett. Nach 10 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur aufgenommene ^{119}Sn -NMR-Spektren zeigen deutlich, dass sich die Intensitäten und auch Integrale deutlich zu gunsten von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ verschieben.

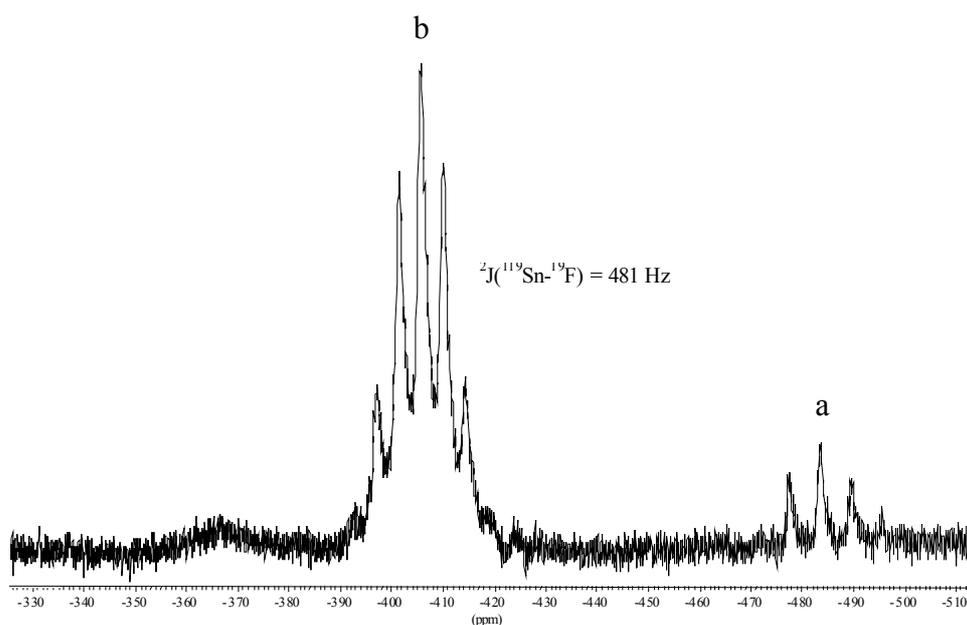
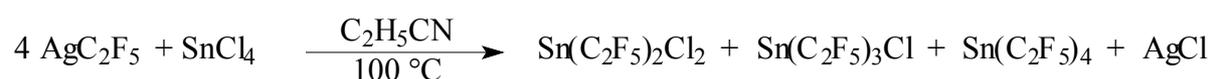


Abbildung 17: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von a) $\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ b) $\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{Cl}$ bei $70\text{ }^\circ\text{C}$

Eine weitere Temperaturerhöhung sollte zur Bildung der homoleptischen Pentafluorethylzinn-Verbindung, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$, führen. Der Ansatz wird auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anhand eines ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-Spektrums untersucht.



Es werden neben den Resonanzen für die Verbindungen $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ auch Indizien für die Bildung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ gefunden.

So könnten intensitätsschwache Resonanzen bei $\delta_{\text{CF}_2} -106,2\text{ ppm}$ (s) und bei $\delta_{\text{CF}_3} -82,3\text{ ppm}$ $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ zugeordnet werden.

Die $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstanten konnten wegen schlechter Auflösung der Signale nicht bestimmt werden. Näherungsweise sollten sie etwa bei 420 Hz liegen.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum werden drei Signale beobachtet. Das Quintett bei $\delta_{\text{Sn}} -483\text{ ppm}$ mit einer $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstanten von 669 Hz wird $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$ zugeordnet, das Septett bei $\delta_{\text{Sn}} -405\text{ ppm}$ mit einer $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstanten von 484 Hz kann $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$. Ein drittes Signal wird bei $\delta_{\text{Sn}} -366\text{ ppm}$ (br) detektiert.

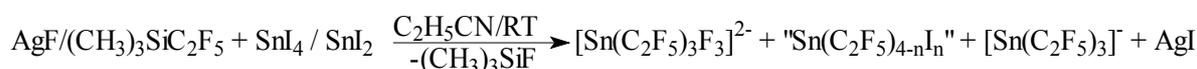
Der Vergleich zwischen den ^{119}Sn -NMR-Daten der oben beschriebenen Verbindungen und den in Tabelle 11 aufgeführten, lässt den Schluss zu, dass das Signal bei $\delta_{\text{Sn}} -366$ ppm $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ zugeordnet werden kann (Tabelle 12).

Tabelle 12: NMR-Daten von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_{4-n}\text{X}_n$ -Derivaten in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

$\delta(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{CF}_2)$	$^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F})$	$\delta(\text{Sn})$	Zuordnung
-79,4	-118,5	744	-570	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_3$
-79,8	-117,4	673	-483	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$
-81,0	-114,2	478	-405	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$
-82,3	-106,2	breit	(-366)	“ $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ ”

2.6.2.2. Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von AgF und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnI_4

Bei der Umsetzung von $\text{AgF}/(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnI_4 werden nach 30 Minuten Reaktionszeit bei Raumtemperatur ^{19}F -NMR-spektroskopisch drei Signalgruppen für die Bildung unterschiedlicher Zinn-Derivate detektiert.



Bei $\delta_{\text{CF}_2} -117,6$ ppm (s) und $\delta_{\text{CF}_3} -82,2$ ppm (s) werden Resonanzen mit einer $^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten von 468 Hz beobachtet, welche vermutlich einer Verbindung vom Typ $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_{4-n}\text{I}_n$ zugeordnet werden können.

Weitere Resonanzsignale werden bei $\delta_{\text{CF}_2} -115,5$ ppm (s) und $\delta_{\text{CF}_3} -82,8$ ppm (s) mit einer $^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten von 466 Hz sowie bei $\delta_{\text{F}} -106,5$ ppm mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten von 1545/1474 Hz beobachtet. Die Signale bei $\delta_{\text{CF}_2} -115,5$ ppm (s) bzw. $\delta_{\text{CF}_3} -82,8$ ppm (s) können aufgrund des zugehörigen Aufspaltungsmusters im ^{119}Sn -NMR-Spektrums den chemisch äquivalenten C_2F_5 -Gruppen eines Anions vom Typ $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{X}_3]^{2-}$ zugeordnet werden. Das Signal bei $\delta_{\text{F}} -106,5$ ppm kann aufgrund der beobachteten Kopplungskonstante sowie des Aufspaltungsmusters im ^{119}Sn -NMR-Spektrum den drei chemisch äquivalenten Fluoratomen der vermuteten Verbindung $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$ zugeordnet werden, was eine faciale Ligandenanordnung als wahrscheinlich erscheinen lässt.

Wegen Verunreinigung des eingesetzten Zinntetraiodids mit Zinn(II)iodid werden im ^{19}F -NMR-Spektrum auch Signale für eine Zinn(II)-Verbindung detektiert.

Diese Signale bei δ_{CF_2} $-116,4$ ppm (s) und δ_{CF_3} $-83,0$ ppm (s) mit einer $^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2}\text{-}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten von 147 Hz, können wegen ihren kleineren $^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2}\text{-}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten dem $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ zugeordnet werden, vgl. Kapitel 2.6.1.0..

Im $^{119}\text{Sn}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung werden vier Singulets detektiert. Das Signal bei δ_{Sn} $-45,7$ ppm (s) wird $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ zugeordnet. Die Signale bei δ_{Sn} -506 ppm (s) und δ_{Sn} -525 ppm (s) sowie bei δ_{Sn} -538 ppm (s) können aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen allein nicht eindeutig zugeordnet werden.

Vermutlich liegen verschiedene Verbindungen, wie z.B. $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_{4-n}\text{I}_n$ sowie $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$, nebeneinander vor.

Um weitere Informationen zu erhalten, wurde daher ein ^{119}Sn -NMR-Spektrum aufgenommen. Als intensivstes Signal wird bei δ -538 ppm ein Quartett detektiert. Dabei beträgt die $^1\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante 1545 Hz. Jede Linie des Quartetts wird durch Kopplung mit sechs Fluoratomen von drei CF_2 -Gruppen in Septetts aufgespalten. Dabei konnte die $^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2}\text{-}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante zu 466 Hz bestimmt werden.

Anhand der oben aufgeführten NMR-Daten kann gefolgert werden, dass es sich hierbei um die Verbindung $[\text{fac-Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$ handelt (siehe Abbildung 18 und Schema 5).

Eine weitere Signalgruppe geringerer Intensität wird bei δ_{Sn} -502 ppm als Septett detektiert, was durch Kopplung mit den sechs Fluoratomen von drei CF_2 -Gruppen hervorgerufen wird. Dabei beträgt die $^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2}\text{-}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante 468 Hz, wie auch in dem ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet.

Das Aufspaltungsmuster des Signals legt nahe, dass es sich hierbei um $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{I}$ handelt.

Das Signal bei δ_{Sn} $-45,7$ ppm wird als Multipllett detektiert. Eine Aussage über Kopplungskonstanten ist aufgrund der schlechten Auflösung des Signals nicht möglich.

Nach 24 Stunden werden im ^{19}F - sowie im ^{119}Sn -NMR-Spektrum neben den Resonanzen für die Edukte nur noch zwei Signalgruppen für Zinn(IV)verbindungen beobachtet.

Während eine Intensitätszunahme der Resonanzen des $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$ bei δ_{CF_2} $-115,4$ ppm (s), bei δ_{CF_3} $-82,8$ ppm (s) und bei δ_{F} $-106,5$ ppm (s) beobachtet wird, kann eine Intensitätsabnahme für die Zinn(IV)-Verbindung des Typs $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_{4-n}\text{I}_n$ mit den Resonanzen bei δ_{CF_2} $-118,0$ ppm (s) bzw. bei δ_{CF_3} $-82,2$ ppm (s) beobachtet werden.

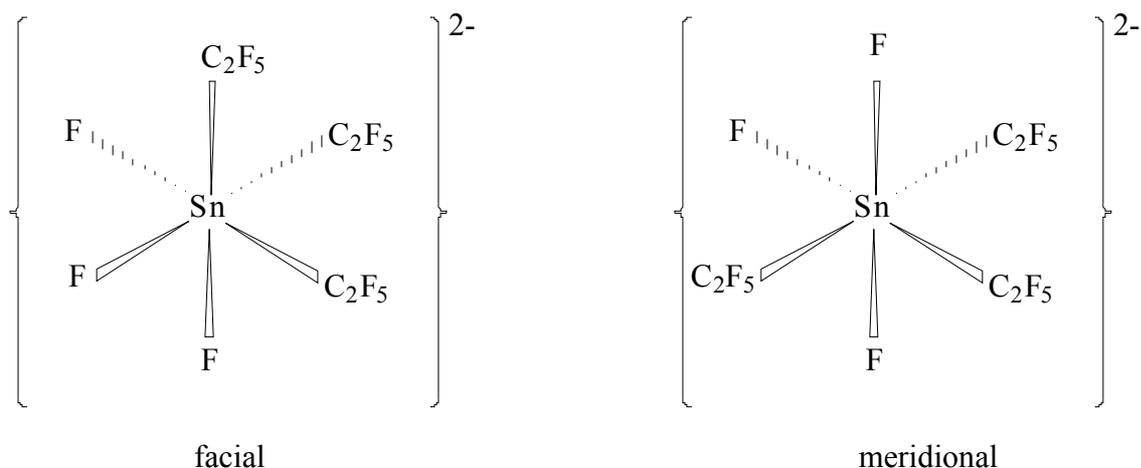
Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum werden nur noch zwei Resonanzgruppen detektiert. Für das Signal bei δ_{Sn} $-45,7$ ppm für $\text{Ag}[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ wird keine Intensitätsänderung beobachtet.

Die Resonanz bei $\delta_{\text{Sn}} -538$ ppm für die Verbindung $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$ wird unverändert als Quartett von Septetts detektiert. Das Signal für $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{I}$ wird nicht mehr detektiert.

Die Bildung des $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$ -Anions könnte dadurch erklärt werden, dass die Zugabe von SnI_4 (SnI_2) zu einem Zeitpunkt erfolgt, an dem AgF noch nicht vollständig mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ reagiert hat. Aufgrund der höheren Affinität von Silber zu Iod und Zinn zu Fluor werden bevorzugt Fluorostannate gebildet, da AgF als Fluoridionenquelle fungiert.

Für das $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$ -Anion ist nach dem VSEPR-Model eine oktaedrische Anordnung der Liganden um das Zentralatom zu erwarten. Für den Oktaeder ist theoretisch sowohl eine faciale als auch eine meridionale Konformation möglich.

Während bei der facialen Anordnung der Liganden die Pentafluorethylgruppen und die Fluoratome jeweils chemisch äquivalent sind, liegen bei der meridionalen Anordnung zwei nicht äquivalente C_2F_5 -Gruppen und zwei nicht äquivalente Fluoratome, jeweils im Verhältnis 2 : 1 vor. Daher sollten sich die beiden Konfigurationen ^{19}F -NMR-spektroskopisch leicht unterscheiden lassen.



Schema 5: Mögliche Strukturen von $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$

Von diesen beiden möglichen Strukturen steht nur das faciale Isomer in Einklang mit den aufgenommenen NMR-Spektren.

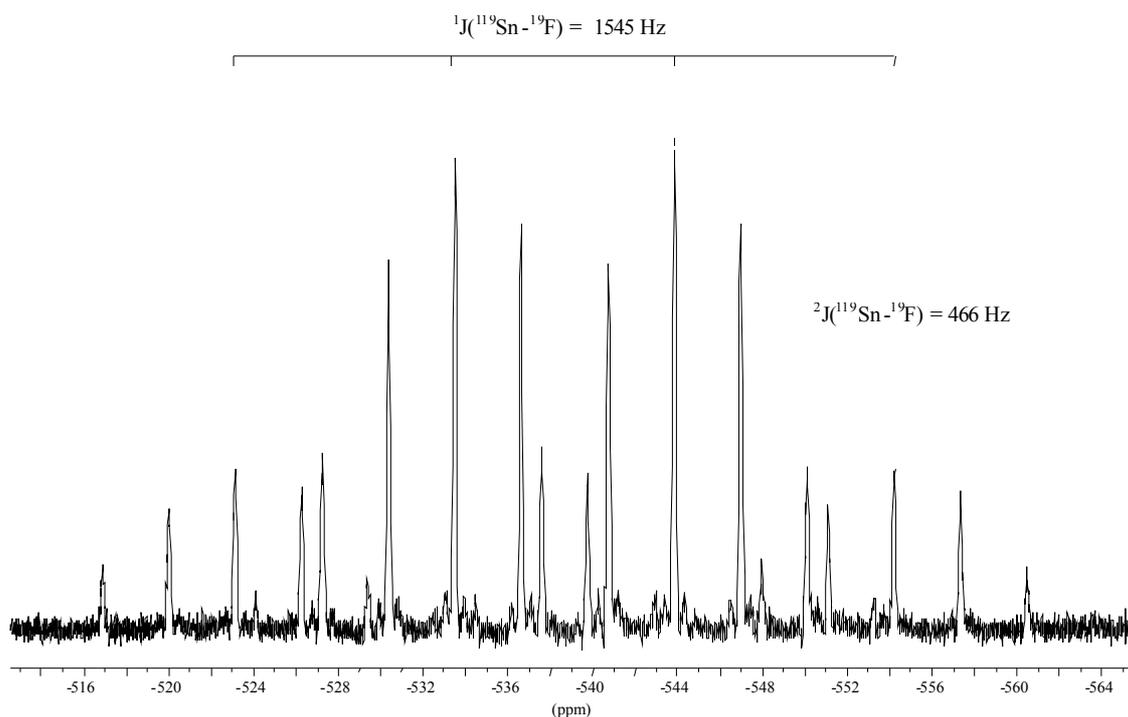
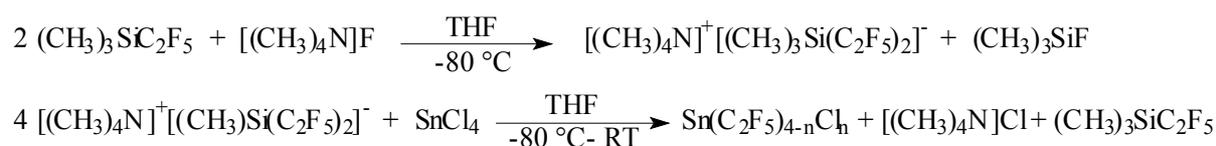


Abbildung 18: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von $\text{fac-}[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$

2.6.3.0. Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnCl_4

Über das Reaktions-Verhalten von Bis(pentafluorethyl)(trimethyl)silikat bei niedrigen Temperaturen wurde bereits in Kapitel 2.2.8.0. berichtet. Demnach sollte es bei der Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)silikat mit Zinntetrachlorid im Temperaturbereich von $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ bis Raumtemperatur in Analogie zur $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ -Synthese (Kapitel 2.2.1.0.) möglich sein, alle Chlorid-Liganden von SnCl_4 gegen C_2F_5 -Gruppen auszutauschen. Um einen vollständigen Austausch der Chlorid-Liganden zu gewährleisten, wurde ein Überschuß an Bis(pentafluorethyl)(trimethyl)silikat verwendet.

Reaktionsgleichung :



Das ^{19}F -NMR-Spektrum einer Probe der farblosen Lösung, gemessen bei Raumtemperatur, weist neben den Signalen für $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ zwei weitere neue Signalgruppen auf, welche die Bildung neuer Verbindungen vermuten lassen.

Bei δ_{CF_2} $-114,6$ ppm (s) und δ_{CF_3} $-80,8$ ppm (s) mit einer $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}/^{117}\text{Sn} - ^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstanten von 474 / 454 Hz werden die Resonanzsignale für eine $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_{4-n}\text{Cl}_n$ -Spezies beobachtet.

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten aus der Tabelle 12 legt nahe, dass es sich bei den Signalen bei δ_{CF_2} $-114,6$ ppm (s) und bei δ_{CF_3} $-80,8$ ppm (s) um $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ handelt.

Ferner werden Resonanzen bei δ_{CF_2} $-117,8$ ppm (s) und δ_{CF_3} $-82,3$ ppm (s) mit einer $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstanten von 442 Hz detektiert, welche nicht eindeutig zugeordnet werden können.

Das Integrations-Verhältnis der beiden Signale bei δ_{CF_2} $-114,6$ ppm und bei δ_{CF_2} $-117,8$ ppm beträgt etwa 5 : 2.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wird bei δ -376 ppm ein Singulett detektiert, welches durch Kopplung mit sechs Fluoratomen von drei CF_2 -Gruppen zum Septett aufgespalten wird.

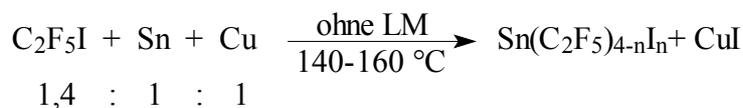
Die $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstante beträgt 471 Hz. Dies entspricht etwa dem Wert, der im ^{19}F -NMR-Spektrum für die Resonanz bei δ_{CF_2} $-114,6$ ppm (s) für $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ detektiert wurde.

2.6.4.0. Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ mit elementarem Zinn im Gegenwart von Cu

Da die Synthese von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ und $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von elementarem Bismut bzw. Antimon mit $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ in Gegenwart von Kupfer in Analogie zur Synthese-Methode von J. Beck et al. [50] erfolgreich verläuft, wurde dieses Synthese-Verfahren auch auf seine Eignung zur Darstellung von SnC_2F_5 -Derivaten hin untersucht.

Bei der Umsetzung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ mit elementarem Zinn und Kupfer in einem Temperaturbereich zwischen 140 bis 160 °C wurde nach drei Tagen eine braune Flüssigkeit mit feinen

nadelförmigen Kristallen erhalten. Versuche, die Kristalle zu isolieren, scheiterten. Selbst unter trockener Argonatmosphäre gelang es nicht, den Feststoff unzersetzt zu isolieren.



Das ^{19}F -NMR-Spektrum einer Probe der braunen Flüssigkeit weist zwei Signalgruppen auf, die die Bildung unterschiedlicher $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_{4-n}\text{I}_n$ -Derivate vermuten lassen (Abbildung 19).

Bei $\delta_{\text{CF}_2} -119,0$ ppm (s) und $\delta_{\text{CF}_3} -82,9$ ppm (s) mit einer $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstanten von 426 Hz werden die Resonanzsignale für $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{I}$ beobachtet.

Weitere Resonanzsignale werden bei $\delta_{\text{CF}_2} -113,3$ ppm (s) und $\delta_{\text{CF}_3} -82,5$ ppm (s) für $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{I}_2$ detektiert, deren $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstante wegen schlechter Signalauflösung nicht bestimmt werden konnte.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden im Bereich von δ 105 ppm bis 135 ppm mehrere Signale detektiert, welche den $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)$ -Verbindungen zugeordnet werden können. Jedoch können die chemischen Verschiebungen wegen der Überlagerung der Resonanzen der CF_2 - und CF_3 -Gruppen der beiden Zinn-Verbindungen nicht genau bestimmt werden.

Eine Ermittlung der Kopplungskonstanten aus den Signalen der einzelnen Verbindungen ist daher ebenfalls nicht möglich.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum werden drei Resonanzgruppen beobachtet (siehe Abbildung 20):

Das Hauptsignal wird bei $\delta -428$ ppm als Septett durch Kopplung mit den sechs Fluoratomen von drei CF_2 -Gruppen detektiert. Dabei beträgt die $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstante 426 Hz, wie sie bereits im ^{19}F -NMR-Spektrum detektiert wurde.

Da in dem Reaktionsansatz $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ als Edukt eingesetzt wurde, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{I}$ handelt.

Ein weiteres Signal wird bei $\delta_{\text{Sn}} -602$ ppm (Quintett) mit einer $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplungskonstanten von 472 Hz detektiert. Vermutlich handelt es sich hierbei um eine zweifach substituierte Zinnverbindung des Typs $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{I}_2$.

Das dritte Signal bei $\delta_{\text{Sn}} -263$ ppm (m) ist im Vergleich zu den oben beschriebenen Resonanzen schwach und die $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}_{\text{CF}_2})$ -Kopplung kann nicht ermittelt werden, so dass eine eindeutige Zuordnung des Signals nicht möglich ist.

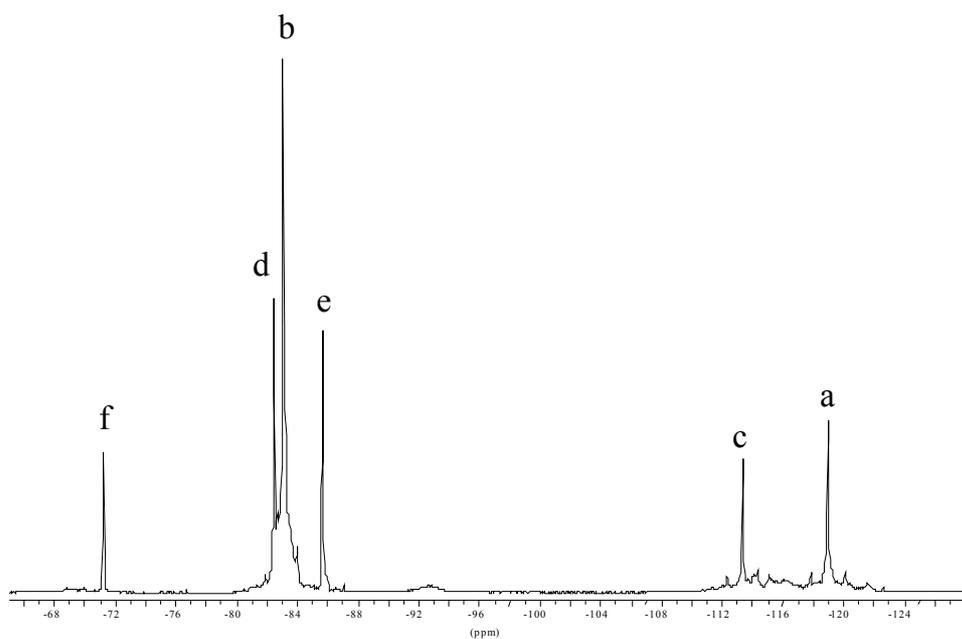


Abbildung 19: ^{19}F -NMR-Spektrum von a) $\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{I}$, b) $\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{I}$, c) $\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{I}_2$, d) $\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{I}_2$, e) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$, f) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$

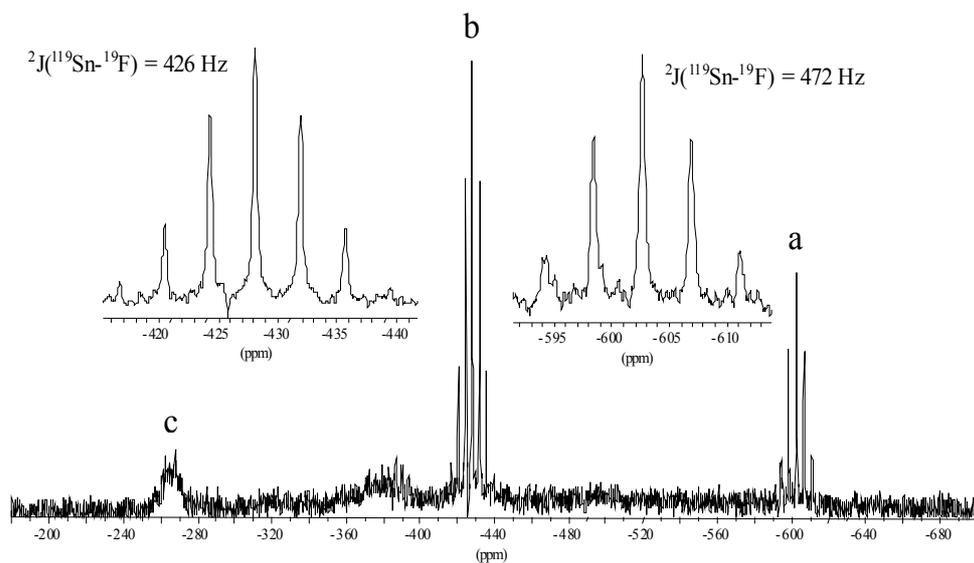


Abbildung 20: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von a) $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{I}_2$, b) $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{I}$, c) ?

2.6.5.0. Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ durch Umsetzung von SnCl_2 mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{I}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$

Um die Darstellungsmöglichkeit von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ durch nukleophile Substitution von SnCl_2 zu untersuchen, wird Bis(pentafluorethyl)iodat isoliert und mit SnCl_2 in THF/THF- d_8 in einem Temperaturbereich von -70°C bis Raumtemperatur umgesetzt.



Im ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird eine neue Signal-Gruppe bei $\delta_{\text{CF}_2} -120,6$ ppm (s) und $\delta_{\text{CF}_3} -82,5$ ppm (s) detektiert. Neben Resonanzen für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ werden bei $\delta_{\text{CF}_2} -70,4$ ppm (s) und $\delta_{\text{CF}_3} -84,2$ ppm (s) mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 315 Hz weitere Signale detektiert, welche $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ zugeordnet werden.

Die Signale bei $\delta_{\text{CF}_2} -120,6$ ppm (s) mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{CF}_2} - ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 264 Hz und $\delta_{\text{CF}_3} -82,5$ ppm (s) deuten auf die Bildung einer Spezies des Typs $\text{C}_2\text{F}_5\text{OR}$ hin.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wird keine Resonanz detektiert, die einer SnC_2F_5 -Spezies in der Reaktionslösung zugeordnet werden kann. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass keine SnC_2F_5 -Spezies gebildet wird, sondern bei der durchgeführten Umsetzung eine Reaktion mit dem Lösungsmittel (THF) stattfindet. Ausserdem wird schwerlösliches $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{SnCl}_3]^-$ gebildet.

2.6.6.0. Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ mit SnF_2 in Propionitril

Im Kapitel 2.5.0.0. konnte gezeigt werden, dass eine Aktivierung des Trimethyl-(pentafluorethyl)silans durch ein geeignetes Metallfluorid möglich ist.

So wurden durch Umsetzung von Antimon(III)fluorid mit Trimethyl(pentafluorethyl)silan Antimon-Verbindungen des Typs $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_{3-n}\text{F}_n$ dargestellt.

Analog zu dem oben beschriebenen Synthese-Verfahren wurde versucht, durch die Umsetzung von Zinndifluorid mit Trimethyl(pentafluorethyl)silan ein $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)$ -Derivat darzustellen.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung werden jedoch nur Resonanzen für Trimethyl-(pentafluorethyl)silan detektiert. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 70°C führte zu keinen neuen Ergebnissen.

Es ist anzunehmen, dass SnF₂ in Propionitril nicht löslich ist und eine Aktivierung des Trimethyl(pentafluorethyl)silans auf diese Weise nicht stattfindet.

Durch Zugabe einer katalytischen Menge Tetramethylammoniumfluorid soll die Aktivierung des Trimethyl(pentafluorethyl)silans und somit eine Pentafluorethylierung des SnF₂ erreicht werden.

Bei der Zugabe von Tetramethylammoniumfluorid tritt eine heftige Reaktion ein, in deren Verlauf sich die Lösung braun färbt.

In weiteren ¹⁹F-NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden nur die Resonanzen für C₂F₅H detektiert, welches durch Reaktion von intermediär gebildetem Silikat mit dem Lösungsmittel bei Raumtemperatur zu erklären ist.

2.6.7.0. Versuch zur Darstellung von Sn(C₂F₅)₂ durch Umsetzung von AgF/(CH₃)₃SiC₂F₅ mit SnCl₂

Bei den Umsetzungen von Antimontrihalogeniden und Bismuttrihalogeniden mit AgC₂F₅ bzw. Ag[Ag(C₂F₅)₂] (vgl. Kap. 2.3.2.2. und 2.5.2.0.) wird in polaren Lösungsmitteln eine rasche Substitution der Halogenide gegen C₂F₅-Gruppen beobachtet. Aus diesem Grund wurde SnCl₂ mit AgF und (CH₃)₃SiC₂F₅ in Propionitril bei Raumtemperatur umgesetzt.



Bei der nach 2 Stunden durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchung einer Probe der Reaktionslösung konnten im ¹⁹F-NMR-Spektrum keine Signale, die auf die Bildung eines SnC₂F₅-Derivates schließen lassen, beobachtet werden.

Von AgC₂F₅ ist bekannt [49], dass es in Lösung im Gleichgewicht mit Ag[Ag(C₂F₅)₂] und einer weiteren, vermutlich polymeren Spezies vorliegt, wobei sowohl die Signale für AgC₂F₅ als auch Ag[Ag(C₂F₅)₂] in den 1D-¹⁹F-NMR-Spektren detektiert werden. Nach Zugabe von SnCl₂ wird das Ausfallen von AgCl beobachtet. Das Signal für AgC₂F₅ wird im ¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nicht mehr detektiert. In Analogie zu den Reaktionen von z.B. PbCl₂ mit AgR_f [49] kann geschlossen werden, dass eine Reaktion gemäß



stattgefunden hat.

2.6.8.0. Zusammenfassung

Die Untersuchungen zur Synthese von SnC_2F_5 -Derivaten wurde nach unterschiedlichen Methoden durchgeführt. Das Synthese-Verfahren mittels oxidativer Pentafluorethylierung von elementarem Zinn mit Pentafluorethylsilber führt unter den gewählten milden Bedingungen nicht zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$. Jedoch konnte ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch die Bildung von Zinn(II)-Verbindungen nachgewiesen werden. Möglicherweise reicht die Oxidationskraft von AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ unter den gewählten milden Bedingungen nicht aus, um elementares Zinn bis zur Oxidationsstufe(IV) zu oxidieren.

Als weitere Darstellungsmöglichkeit wurde die nukleophile Substitution von SnCl_4 mit Trimethylbis(pentafluorethyl)silikat untersucht. Hierbei konnte hauptsächlich die Bildung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Weitere Untersuchungen wurden durch nukleophile Substitution von SnCl_4 mit AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ durchgeführt.

Durch Variation der Reaktionstemperatur und Reaktionszeit konnte die Anzahl der substituierten C_2F_5 -Gruppen beeinflusst werden, so dass der Reaktionsverlauf besser verstanden werden konnte.

Die schrittweise Bildung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ und „ $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ “ wurde ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Alle Versuche, die Reaktionsbedingungen in Richtung der Bildung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ zu verschieben und somit eine Isolierung zu ermöglichen, schlugen fehl.

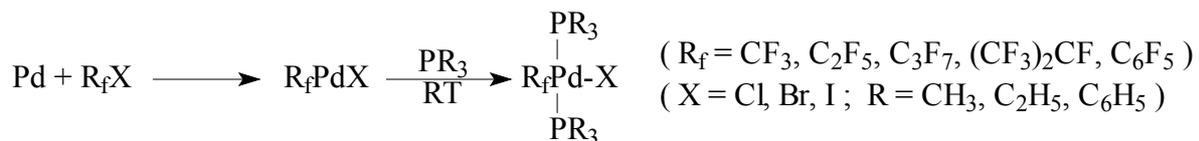
Bei der entsprechenden Reaktion von SnI_4 mit AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ wird dabei hauptsächlich $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$ ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Bei der analog zu dem von J. Beck et. al. beschriebenen Syntheseverfahren [50] durchgeführten Umsetzung konnten ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch zwei neue Zinn-Verbindungen vom Typ $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_{4-n}\text{I}_n$ ($n = 1, 2$) nachgewiesen werden.

2.7.0.0. Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ und AgF mit $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ in Propionitril

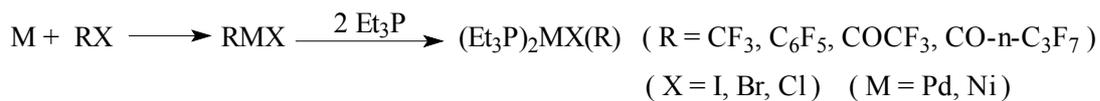
Über perfluoralkylsubstituierte Palladium(II)-Derivate wurde bereits Anfang der siebziger Jahre berichtet.

1974 berichteten K.J. Klambunde und J.Y.F. Low über oxidative Insertions-Reaktionen von elementarem Palladium in Aryl-, Alkyl- und Acyl-Halogen-Bindungen bei niedrigen Temperaturen, wobei als Intermediate ArPdX , RPdX und RCOPdX nachgewiesen wurden [105].

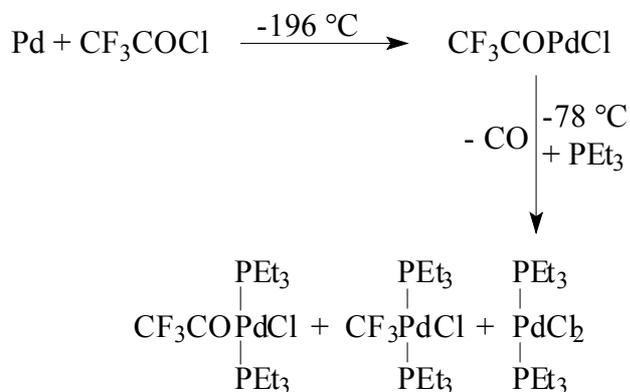


Durch Anwendung einer Metallatomtechnik konnte K.J. Klabunde 1975 einige interessante Organometall-Spezies darstellen. Anhand eines selbstgebauten Metallatomreaktors gelang es, alle Übergangsmetalle der ersten Reihe (mit Ausnahme von Scandium) sowie Pd, Pt und Ag in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung zu insertieren.

Dies ist eine der wenigen Möglichkeiten zur Herstellung und zum Studium nicht-solvatisierter, nicht durch Liganden stabilisierter RMX-Verbindungen bei niedrigen Temperaturen und in inerte Umgebung. Auf Grund der Instabilität der dargestellten Verbindungen bei Raumtemperatur, wurden sie durch Abfangen mit Triethylphosphan stabilisiert [106].



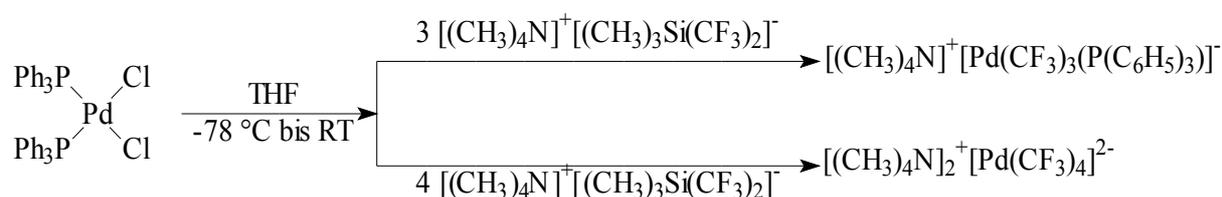
bzw.



1981 berichteten D.W. Firsich und R.J. Lagow über Reaktionen von CF_3 -Radikalen mit elementarem Palladium. Bei diesen Kondensationsreaktionen konnten sie $\text{Pd}(\text{CF}_3)_2$ darstellen, das sich als thermisch instabil erwies. Jedoch kann durch Umsetzung von $\text{Pd}(\text{CF}_3)_2$ mit $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ das stabilere *trans*- $(\text{CF}_3)_2\text{Pd}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2$ erhalten werden [107].

Auf einem weiteren Syntheseweg gelang N.V. Kirij et. al. die Darstellung des tetrakoordinierten $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{Pd}(\text{CF}_3)_3)]^-$ bzw. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2^+[\text{Pd}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ durch

Umsetzung von reaktivem $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ mit $\text{cis}-[\text{PdCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ bei niedrigen Temperaturen [108].



In der Literatur wurde bislang erst eine PdC_2F_5 -Verbindung beschrieben. Bei dieser Verbindung handelt es sich um $\text{Pd}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{I}$, welches allerdings nur IR-spektroskopisch untersucht wurde [105].

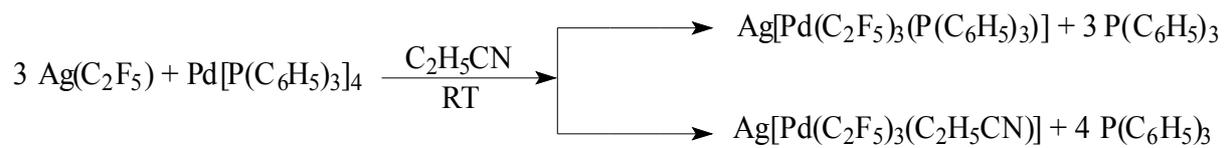
Über die oxidativen Pentafluorethylierungs-Eigenschaften von AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ wurde bereits in Kapitel (2.3.2.0.) berichtet.

Durch Umsetzung von AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ mit $\text{Pd}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_4$ in Propionitril wurde nach zwei Stunden Reaktionszeit eine braune Lösung erhalten, welche ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Dabei treten vier Resonanzen von CF_2 -Gruppen auf, die auf das Vorliegen zweier unterschiedlicher Tris(pentafluorethyl)palladium-Verbindungen hindeuten, paarweise betragen die integralen Signalintensitäten etwa 2 : 1. Die Zuordnungen der Resonanzen werden anhand der chemischen Verschiebungen und der Aufspaltungsmuster getroffen (Abbildung 21).

Bei $\delta_{\text{CF}_2} -104,7$ ppm und $\delta_{\text{CF}_3} -81,3$ ppm werden zwei Signale detektiert, die den zur Triphenylphosphan-Gruppe *cis*-ständigen C_2F_5 -Gruppen zugeordnet werden. Diese sind zu komplexen Multipletts höherer Ordnung aufgespalten, so dass eine Bestimmung der Kopplungskonstanten nach Regeln 1. Ordnung nicht möglich ist. Die Signale mit den geringeren Intensitäten können der zur Triphenylphosphan-Gruppe *trans*-ständigen C_2F_5 -Gruppe zugeordnet werden, die Resonanzen bei $\delta_{\text{CF}_2} -92,3$ ppm und $\delta_{\text{CF}_3} -80,6$ ppm zeigen. Diese Signale werden dem $\text{Ag}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ zugeordnet.

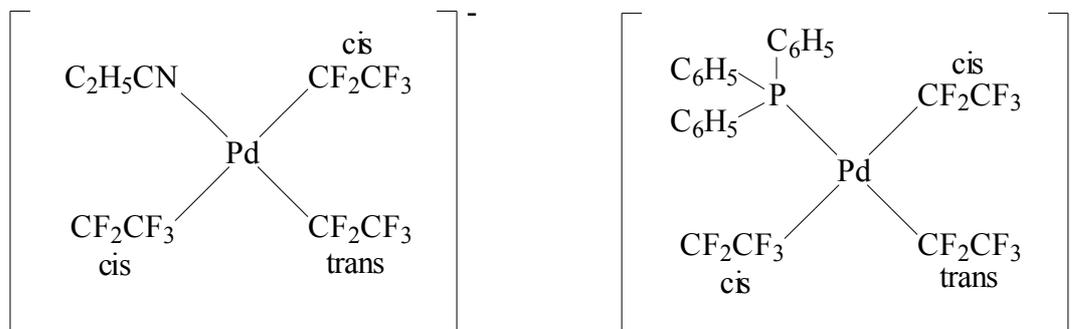
Weitere Signale, die auf das Vorliegen zu Propionitril *cis*-ständigen- C_2F_5 -Gruppen schließen lassen, werden außerdem bei $\delta_{\text{CF}_2} -100,1$ ppm und $\delta_{\text{CF}_3} -81,4$ ppm detektiert, die auf die zu Propionitril *trans*-ständige- C_2F_5 -Gruppe hindeutenden Signale werden bei $\delta_{\text{CF}_2} -94,2$ ppm und $\delta_{\text{CF}_3} -81,9$ ppm detektiert.

Das Auftreten dieser weiteren Pentafluorethyl-Palladium-Verbindungen kann dadurch erklärt werden, dass neben der Triphenylphosphan-substituierten Palladium-Verbindung, $\text{Ag}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{F}_5)_3*\text{D}]$ ($\text{D} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), auch Propionitril als Donator an das Palladium-Zentrum gebunden ist, $\text{Ag}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{F}_5)_3*\text{D}]$ ($\text{D} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$) (siehe Schema 6 und Abbildung 22).



Silberionen weisen eine hohe Affinität für phosphordonatoren wie z.B. $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ auf, wobei Komplex-Kationen der Form $[\text{Ag}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_n]^+$ ($n = 1-4$) gebildet werden. Hier tritt eine Konkurrenzreaktion zwischen Silber und Palladium um die $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ Liganden auf.

Durch Zugabe von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zu der Reaktionslösung gelingt es, das Verhältnis der beiden Verbindungen zugunsten der Triphenylphosphan-substituierten Palladium-Verbindung zu verschieben.



Schema 6: Strukturen von $\text{Ag}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ und $\text{Ag}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})]$

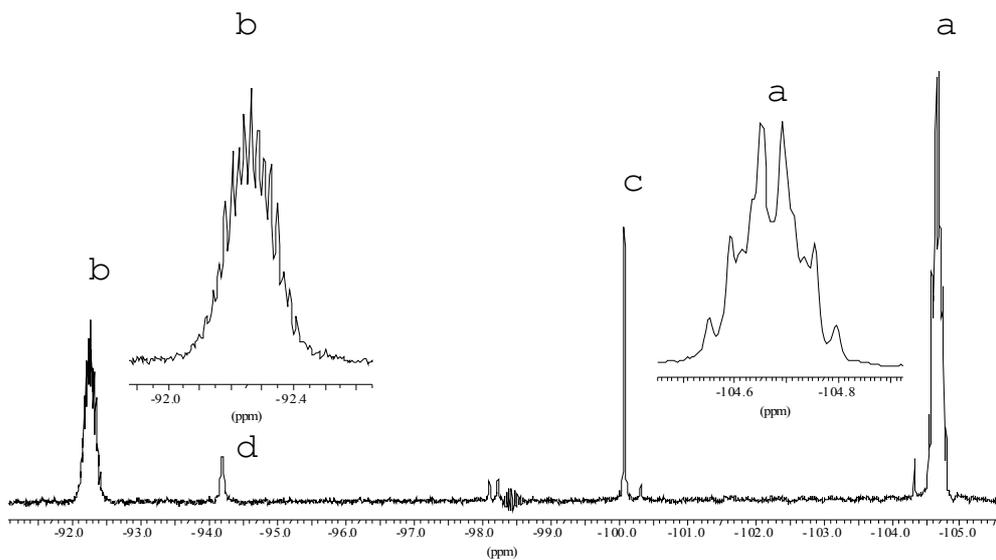


Abbildung 21: ^{19}F -NMR-Spektrum von a) $\text{cis-Pd}[(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$,
 b) $\text{trans-Pd}[(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$, c) $\text{cis-Pd}[(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3^*\text{D}]^-$,
 d) $\text{trans-Pd}[(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3^*\text{D}]^-$ ($\text{D} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$)

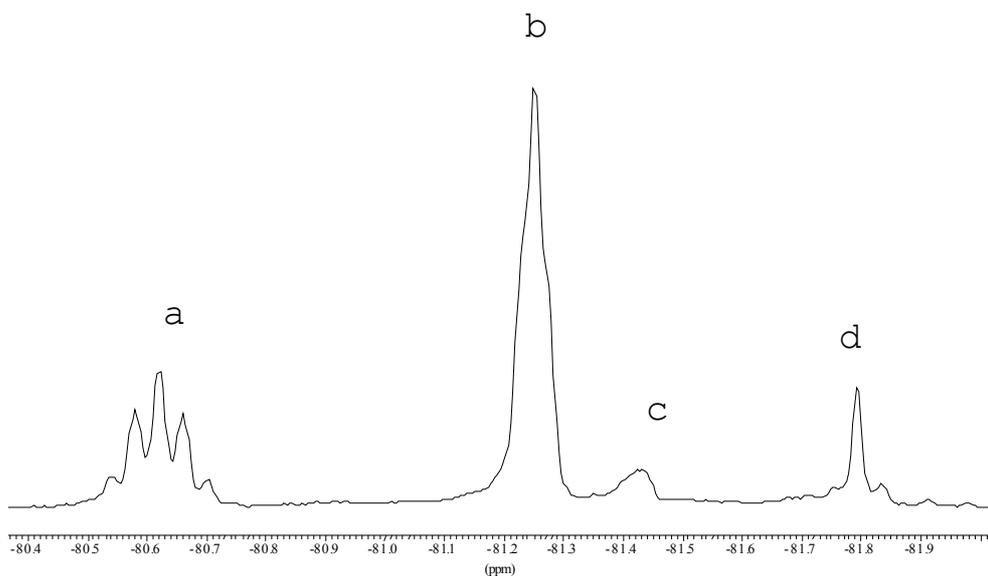
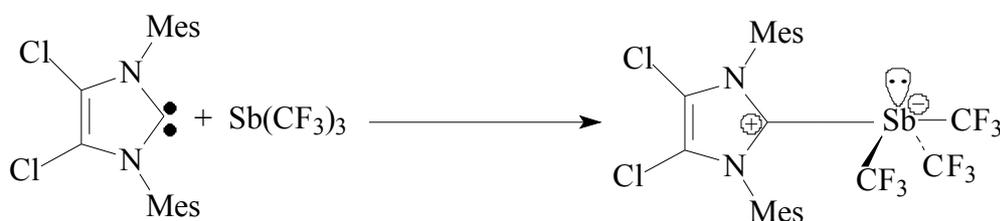


Abbildung 22: ^{19}F -NMR-Spektrum von a) $\text{trans-Pd}[(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$,
 b) $\text{cis-Pd}[(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$, c) $\text{cis-Pd}[(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3^*\text{D}]^-$,
 d) $\text{trans-Pd}[(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3^*\text{D}]^-$ ($\text{D} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$)

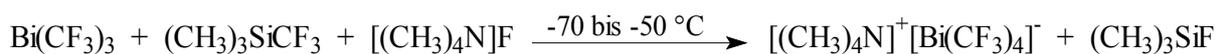
2.8.0.0. Reaktion von $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ in THF/DMF und Versuch zur Isolierung des $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Sb}(\text{CF}_3)_4]^-$

1999 berichteten A.J. Arduengo III et al. über die Charakterisierung und Kristallstruktur eines Antimon-Derivates, das durch Reaktion von 1,3-Dimesityl-4,5-dichlorimidazol-2-yliden mit Tris(trifluormethyl)antimon gebildet wird und als erster Vertreter einer neuen 10-Sb-4-Verbindung, die nur Sb-C-Bindungen aufweist, gelten kann.

Die aus der Kristallstruktur abgeleitete Konfiguration des Antimonates bildet keine ideale ψ -trigonale-Bipyramide, sondern weicht erwartungsgemäß von der C_2 -Symmetrie bzgl. der Bindungsachse, die durch das Imidazol-Fragment verläuft, etwas ab. Die Abweichung beträgt 19° [109].

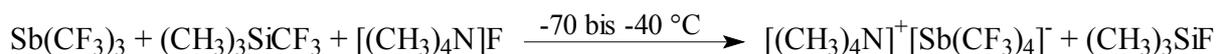


Im gleichen Jahr gelang W. Tyrra et al. die Charakterisierung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Bi}(\text{CF}_3)_4]^-$, der ersten homoleptischen Tetrakis(perfluoralkyl)bismut-Verbindung. Eine kristallographische Analyse gelang jedoch nicht [25].



In Anlehnung an diese Arbeit sollte untersucht werden, ob sich dieser Syntheseweg eignet, eine analog aufgebaute homoleptische Antimon-Verbindung darzustellen.

Zu diesem Zweck wurde zunächst Trimethylbis(trifluormethyl)silikat in THF dargestellt, nachfolgend mit Tris(trifluormethyl)antimon in einem Temperaturbereich von -70 bis -40°C umgesetzt und nach einer Reaktionszeit von einer Stunde ^{19}F - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht.



Bei $\delta -47,7$ ppm (s) wird im ^{19}F -NMR-Spektrum eine neue Resonanz mit einer $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 378 Hz detektiert, die keiner bisher bekannten Verbindung zugeordnet werden kann. Zusätzlich wird die zu einem Dezett aufgesplante Resonanz von

$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ beobachtet. Dies kann als Indiz für einen Verlauf gemäß obiger Gleichung gewertet werden.

Ein Vergleich der ^{19}F -NMR-Daten mit denen ähnlicher Antimon- und Bismut-Verbindungen ermöglicht die Zuordnung des neuen Signals zu $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Sb}(\text{CF}_3)_4]^-$.

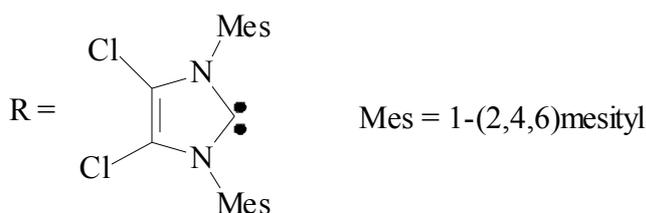
Das $[\text{Sb}(\text{CF}_3)_4]$ -Anion zeigt eine Hochfeldverschiebung für die Resonanz der CF_3 -Gruppen gegenüber der Neutralverbindung um ca. 7 ppm. Diese Beobachtung stimmt mit dem Hochfeldshift von 7 ppm überein, den das vergleichbare $[\text{Bi}(\text{CF}_3)_4]$ -Anion gegenüber $\text{Bi}(\text{CF}_3)_3$ aufweist (siehe Tabelle 14). Ebenfalls übereinstimmend erweisen sich die Vergrößerung der Beträge der $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten um jeweils 15 Hz beim Vergleich zwischen den Bismutat- und Antimonat-Derivaten.

Im $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum wird eine neue Resonanz bei δ 137,8 ppm (s) detektiert, welche möglicherweise dem $[\text{Sb}(\text{CF}_3)_4]^-$ zuzuordnen ist.

Tabelle 14: NMR-Daten der Verbindungen $\text{M}(\text{CF}_3)_3$ und $[\text{M}(\text{CF}_3)_4]^-$ (M = Sb, Bi)

δ (^{19}F)	$^1\text{J}(\text{CF})$	δ (^{13}C)	Zuordnung	Lit.
-33,4	390	189,8	$\text{Bi}(\text{CF}_3)_3$	[7]
-41,2	405	167,4	$[\text{Bi}(\text{CF}_3)_4]^-$	[22]
-40,7	362	133,2	$\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$	[70]
-41,8	367	135,9	$[\text{R-Sb}(\text{CF}_3)_3]$	[109]
-47,7	378	137,8	$[\text{Sb}(\text{CF}_3)_4]^-$	[*]

[*] = vorliegende Arbeit



1,3-Dimesityl-4,5-dichlorimidazol-2-yliden

Durch Unterschichten des Reaktionsgemisches mit Pentan wurde $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Sb}(\text{CF}_3)_4]^-$ als weißer Feststoff gefällt. Die flüchtigen Komponenten werden im Vakuum bei -60 bis -40 °C entfernt.

Um sicherzustellen, dass während der Isolierung keine Zersetzung eingetreten ist, wird der Feststoff in THF bei -70 °C aufgenommen und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigt sich, dass die aus den ^{19}F -NMR-Spektren erhaltenen Daten vor und nach der Isolierung übereinstimmen und eine Zersetzung des Antimonats somit ausgeschlossen werden

kann. Das ^{19}F -NMR-Spektrum des gelösten Feststoffes weist nur ein Signal bei δ_{CF_3} $-47,7$ ppm (s) mit einer Kopplungskonstanten von 378 Hz auf (Abbildung 23).

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Sb}(\text{CF}_3)_4]^-$ ist bei -78 °C über längere Zeit stabil und zersetzt sich bei etwa zehnminütiger Erwärmung auf Raumtemperatur explosionsartig.

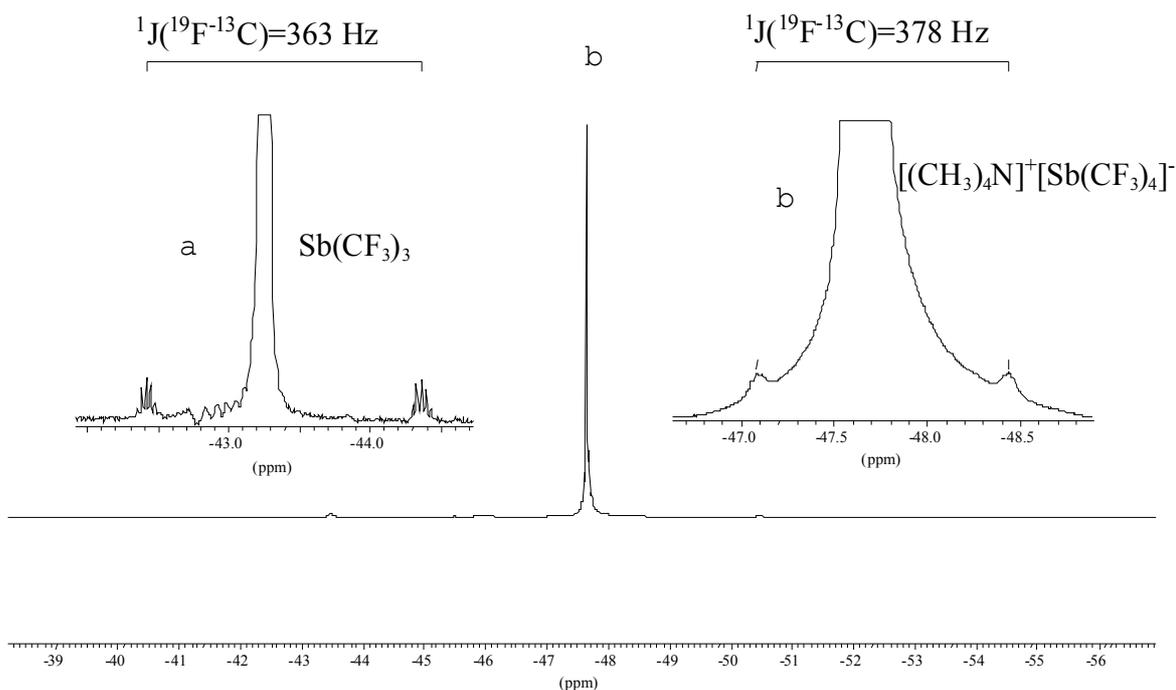


Abbildung 23: ^{19}F -NMR-Spektrum von a) $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ (Edukt, zum Vergleich),
b) $[\text{Sb}(\text{CF}_3)_4]^-$ (nach der Isolierung) (THF/DMF)

3.0.0.0. Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

Soweit nicht anders darauf hingewiesen, wurden kommerziell erworbene Verbindungen ohne vorherige Reinigung eingesetzt. Lösungsmittel wurden vor Verwendung destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden nach Literaturmethoden [110] absolutiert und über Trockenmittel unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

Die Handhabung der verwendeten Substanzen erfolgen den Sicherheitsbestimmungen entsprechend. Maßgeblich hierfür ist die Gefahrstoffverordnung vom 26.08.1986, zuletzt geändert durch die Verordnung vom 23.04.1990.

Käuflich erworbene Chemikalien :

Aceton-d ₆	Deutero
Acetonitril p. a.	Acros
Acetonitril	Acros
Argon	Linde
Antimon-Pulver	Merck
Antimon(III)chlorid	Acros
Antimon(III)fluorid	Merck
Antimon(III)iodid	Strem
Benzylchlorid	Merck
Benzonitril	Acros
Bismut-Pulver	Acros
Bismut(III)chlorid	Alfa Aesar
Bismut(III)fluorid	Alfa Aesar
Butyronitril	Merck
Brom	Acros
Calciumhydrid	Acros
Cäsiumfluorid	ABCR
<i>cis</i> -[Pt{(C ₆ H ₅) ₃ P} ₂ Cl ₂]	Fluka
Dichlormethan	Riedel
Diethylamin	Merck
Diethylether	Merck

Dimethylformamid	Merck
1,2-Dimethoxyethan	Merck
Iod	Merck
1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluorethan	Solvay
Kupfer	Acros
Kupfer(I)iodid	Acros
Magnesiumsulfat	Merck
n-Hexan	Acros
Pd[(P(C ₆ H ₅) ₃) ₄]	Fluka
Phosphorpentaoxid	Acros
Phosphor(III)chlorid	Riedel
Propionitril	Acros
Pyridin	Acros
Pentan	Acros
Pentafluoriodethan	ABCR
Pentafluorpyridin	TCI
Silbernitrat	Degussa
Silberfluorid	Apollo
Stickstoff	Linde
Sulfurylfluorid	Solvay
[{(C ₆ H ₅) ₃ N ₃ }S] ⁺ [(C ₆ H ₅) ₃ SiF ₂] ⁻	ABCR
Tellur	Merck
Tetrakis(dimethylamino)ethen	Fluka
Tetrahydrofuran	ABCR
Trifluoriodmethan	wurde von Dr. B. Hoge zur Verfügung gestellt.
Trimethylchlorsilan	Bayer
Trimethyl(trifluormethyl)silan	ABCR
Zinn-Pulver	Merck
Zinn(II)chlorid	Fluka
Zinn(IV)chlorid	Aldrich
Zinn(IV)iodid	Aldrich

Folgende Edukte wurden gemäß der angegebenen Literatur dargestellt:

Tetramethylammoniumfluorid [111]

Xenondifluorid [112]

3.1.0.0. Darstellung von Tris(diethylamino)phosphan in Anlehnung an [114]

In einem 2-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter werden unter Stickstoffatmosphäre ca. 750 ml (ca. 7,3 mol) Diethylamin und 750 ml n-Hexan auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Dann werden 100 ml (1,3 mol) PCl_3 sehr langsam zugetropft, wobei sich unter Raumentwicklung ein weißer Niederschlag bildet. Nach beendeter PCl_3 -Zugabe wird das Reaktionsgemisch weitere zwei Stunden bei dieser Temperatur unter kräftigem Rühren belassen und anschließend langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Der Niederschlag wird in H_2O gelöst und von der organischen Phase getrennt. Die organische Phase wird erneut zweimal mit wenig Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Bei $64\text{ }^{\circ}\text{C}$ Kopftemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und anschließend im Vakuum bei 4 mbar und einer Temperatur von $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ fraktioniert destilliert.

Ausbeute : 203,6 g (65 %) bezogen auf PCl_3

Das Produkt wird ^{31}P -, ^{13}C -, und ^1H -NMR -spektroskopisch untersucht.

^{31}P -NMR-Spektrum ohne Lösungsmittel

δ [ppm] (Multiplizität)	Zuordnung	Literatur
117,9 (m)	$\underline{\text{P}}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3)$	[115]

^{13}C -NMR-Spektrum ohne Lösungsmittel

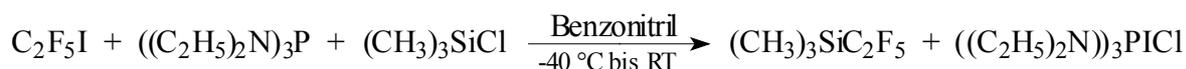
δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung	Literatur
13,1 (qd)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 125$	$\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)$	[115]
38,3 (t/d/q)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 133$ $^2\text{J}(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 20$	$\text{P}(\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3)_3)$	[115]

¹H-NMR-Spektrum ohne Lösungsmittel

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung	Literatur
0,3 (t)	³ J(¹ H- ¹ H) = 7,1	P(N(CH ₂ CH ₃) ₃)	[115]
2,1 (m)	³ J(³¹ P- ¹ H) = 7,0	P(N(CH ₂ CH ₃) ₃)	[115]

Die NMR-Daten von P(NEt₂)₃ entsprechen den Literaturwerten [115].

3.2.0.0. Darstellung von (CH₃)₃SiCF₂CF₃ in Anlehnung an [31,32]



40 ml (33,7 g) (0,31 mol) Trimethylchlorsilan und 40 ml Benzonitril werden in einem 500 ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter vorgelegt und auf -40 °C abgekühlt. 95 g (0,39 mol) Pentafluoriodethan werden mittels eines Kühlfingers aus einem Young-Hahngefäß zugetropft

Anschließend werden 85 g (0,35 mol) Tris(diethylamino)phosphan unter ständigem Rühren und Kühlen langsam innerhalb von etwa zwei Stunden zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch zwei Stunden bei -40 °C gerührt und langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird eine fraktionierte Destillation des gebildeten Trimethylpentafluorethylsilans bei 69 °C bis 71 °C durchgeführt.

Zur weiteren Reinigung wird nochmals mit P₄O₁₀ gerührt und erneut fraktioniert destilliert. Es wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, die anhand von ¹⁹F-, ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si- NMR-Spektren identifiziert wird

Ausbeute: 65-70 % (bezogen auf eingesetztes (CH₃)₃SiCl); (Literaturwert: 50 %)

¹⁹F-NMR-Spektrum des dargestellten Produktes ohne Lösungsmittel bei RT

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-82,5 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 285	60	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-132,2 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 271	40	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃

¹H-NMR-Spektrum des dargestellten Produktes ohne Lösungsmittel bei RT

δ[ppm] (Multiplizität)	Integral	Zuordnung
-0,29 (s)	99,8	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-0,52 (s)	0,2	(CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₃

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des dargestellten Produktes ohne Lösungsmittel bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
119,5 (t von q)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 271$ $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 41$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_3$
121,5 (q von t)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 284$ $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 30$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\underline{\text{C}}\text{F}_3$

$^{29}\text{Si}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum des dargestellten Produktes ohne Lösungsmittel bei RT

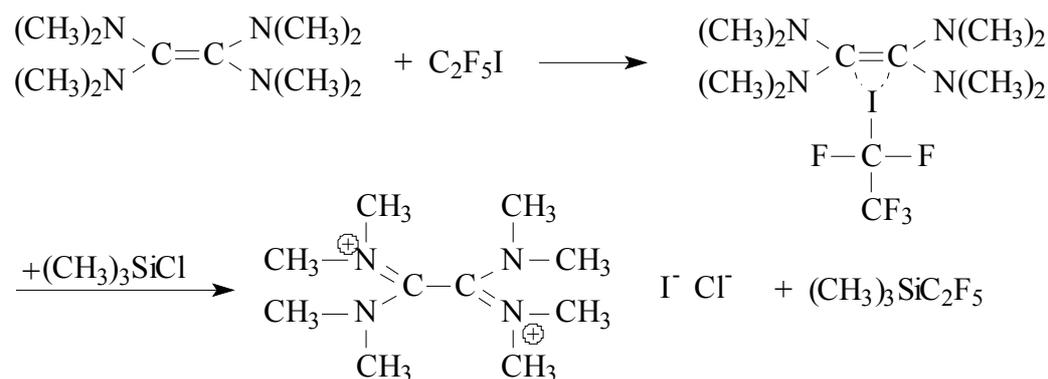
δ [ppm] (Multiplizität)	Integral	Zuordnung
6,7 (dz)	99,8	$(\text{CH}_3)_3\underline{\text{Si}}\text{CF}_2\text{CF}_3$
6,3 (s)	0,2	$(\text{CH}_3)_3\underline{\text{Si}}\text{O}\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des dargestellten Produktes ohne Lösungsmittel bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
6,8 (t)	$^2\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 28$	99,8	$(\text{CH}_3)_3\underline{\text{Si}}\text{CF}_2\text{CF}_3$
6,6 (s)	-	0,2	$(\text{CH}_3)_3\underline{\text{Si}}\text{O}\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$

Die Dichte von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ konnte zu 1,09 g/ml. bestimmt werden.

Die Synthese von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ in Anlehnung an [116]



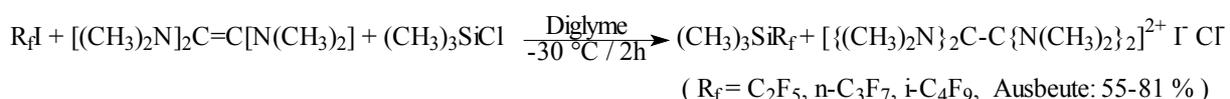
In einem 250 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer werden 50 ml frisch destilliertes Benzonitril und 6,1 g (24,4 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ vorgelegt und auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Mittels eines Kühlfingers werden bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 7,2 g (29,3 mmol) $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ einkondensiert und 4,2 g (29,1 mmol) TDAE langsam innerhalb von einer Stunde bei einer Temperatur von $0\text{ }^\circ\text{C}$ zutropft. Es wird zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird eine fraktionierte Destillation des gebildeten

Trimethyl(pentafluorethyl)silan bei 69 °C bis 71 °C durchgeführt. Zur weiteren Reinigung wird mit P₄O₁₀ gerührt und nochmals fraktioniert destilliert. Es wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, die anhand von ¹⁹F-, ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si- NMR-Spektren charakterisiert wird.

Ausbeute: 20-30 %, (bezogen auf eingesetztes (CH₃)₃SiCl)

Literaturwert für (CH₃)₃SiCF₃ (95 %) [14].

V. A. Petrov führte in Jahre 2001 die analoge Reaktion in Diglyme bei -30 °C aus und konnte nach zwei Stunden Reaktionszeit unter anderem Trimethyl(pentafluorethyl)silan mit einer Ausbeute 81 % erhalten [117].



3.3.0.0. Die Synthese von BiBr₃

Bismutbromid wird in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von T. Lewe [113] aus den Elementen gewonnen.

Zu einer methanolischen Suspension von 47,8 g (229,0 mmol) Bismut werden bei -10 °C 119 g (744 mmol) Brom innerhalb von einer Stunde unter kräftigem Rühren zugetropft.

Das Reaktionsgemisch wird für eine weitere Stunde bei -10 °C gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Sodann werden im Ölpumpenvakuum zunächst bei Raumtemperatur und dann bei 50 °C Methanol und überschüssiges Brom abdestilliert. Zur Reinigung wird eine Sublimation bei 10⁻³ mbar und einer Temperatur von 110 °C durchgeführt.

Ausbeute : 97 g (94 %) bezogen auf Bismut

Schmelzpunkt : 210 °C

Elementaranalyse	Bismut [Gew.-%]	Brom [Gew.-%]
Berechneter Gehalt für BiBr ₃	46,58	53,43
Ermittelter Gehalt	46,20	53,40

3.4.0.0. Darstellung von $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ durch Umsetzung von $\text{AgF}/(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ mit elementarem Sb in DMF in Anlehnung an [11,12]

In einem 50 ml Schlenk-Rohr wird 2,5 g (20,2 mmol) AgF vorgelegt und bei Raumtemperatur in 10 ml DMF suspendiert. Die Suspension wird auf 0 °C gekühlt und es werden langsam 2,8 g (19,7 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden 3,8 g Sb (30,9 mmol) zugegeben. Die Bildung von $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ neben $[\text{Sb}(\text{CF}_3)_2]^+\text{D}$ und $[\text{Sb}(\text{CF}_3)]^{2+}\text{D}$ wird nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Das Reaktionsgemisch wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend ^{19}F -NMR-Spektroskopisch untersucht. Die Lösung wird fraktioniert destilliert. Von der erhaltenen farblosen Flüssigkeit wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Ausbeute an $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3\text{*DMF}$: 4,7 g

^{19}F -NMR-Spektrum des Gemisches in DMF bei RT nach zwei Stunden Reaktionszeit

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-22,4 (s)	-	$\text{AgCF}_3\text{*D}$
-30,9 (s)	-	$[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$
-43,8 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 366$	$\text{Sb}(\text{CF}_3)_3\text{*D}$
-52,4 (s)	-	$[\text{Sb}(\text{CF}_3)_2]^+\text{*D}$
-60,9 (s)	-	$[\text{Sb}(\text{CF}_3)]^{2+}\text{*D}$
-66,1 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 324$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$
-78,9 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^1\text{H}) = 79$	CF_3H
-87,4 (s,br)	-	$\text{Sb}[\text{F}_4]^-$
-156,0 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 274$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

^{19}F -NMR-Spektrum des Gemisches in DMF bei 25°C nach 3 Tage Reaktionszeit

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-43,7 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 366$	$\text{Sb}(\text{CF}_3)_3\text{*D}$
-66,1 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 324$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$
-78,9 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^1\text{H}) = 80$	CF_3H
-156,1 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 274$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

^{19}F -NMR-Spektrum des farblosen Produktes

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-43,8 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 366$	$\text{Sb}(\text{CF}_3)_3\text{*D}$

Darstellung von $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ mit SbF_3 in DMF in Anlehnung an [11,12]

In einem 50 ml Schlenk-Rohr wird 1,52 g (8,5 mmol) SbF_3 vorgelegt, bei 10^{-3} mbar und 50°C von restlichen Feuchtigkeitsspuren befreit und anschließend bei Raumtemperatur in 5 ml DMF gelöst. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird nur ein Signal bei $\delta_{\text{F}} = -83,1$ ppm (s) für SbF_3 detektiert. Zu dieser Lösung werden langsam 3,8 g (26,7 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ zugetropft.

$\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ wird neben $\text{Sb}(\text{CF}_3)_2\text{F}$ und $\text{Sb}(\text{CF}_3)\text{F}_2$ nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Das Reaktionsgemisch wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend erneut ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Lösung wird fraktioniert destilliert und vom farblosen Destillat ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Ausbeute an $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3 \cdot \text{DMF}$: 2,1 g

^{19}F -NMR-Spektrum des Gemisches in DMF nach zwei Stunden Reaktionszeit

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-43,8 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 366$	$\text{Sb}(\text{CF}_3)_3 \cdot \text{D}$
-52,6 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 364$	$\text{Sb}(\text{CF}_3)_2\text{F} \cdot \text{D}$
-61,3 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 367$	$\text{Sb}(\text{CF}_3)\text{F}_2 \cdot \text{D}$
-66,3 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 324$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$
-78,8 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^1\text{H}) = 79$	CF_3H
-156,1 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 274$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

^{19}F -NMR-Spektrum des Gemisches in DMF nach 2 Tage Reaktionszeit

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-44,0 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 366$	$\text{Sb}(\text{CF}_3)_3 \cdot \text{D}$
-66,1 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 324$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$
-79,1 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^1\text{H}) = 80$	CF_3H
-156,5 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 273$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

^{19}F -NMR-Spektrum des farblosen Destillats

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-43,9 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 366$	$\text{Sb}(\text{CF}_3)_3 \cdot \text{D}$

4.0.0.0. Analyse- und Messmethoden

a) Kernresonanzspektren

Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern AMX 300, AC 200 und AVANCE 400 der Firma Bruker, Karlsruhe, aufgenommen. Wenn nicht anders erwähnt, wurden die NMR-Spektren mit der Außenlock-Technik aufgenommen. Die externen Locksubstanzen befinden sich dabei im 5 mm und 10 mm Außenröhrchen; die zu messenden Substanzen in einem 4 mm bzw. 8 mm Innenröhrchen. Alle chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben. Negative Vorzeichen bedeuten eine Verschiebung zu hohem Feld bzw. niedriger Frequenz. Kopplungskonstanten werden in Hz angegeben. Die Integrale werden als Absolutwerte angegeben.

Messfrequenzen und externe Standardsubstanzen sind nachfolgend angegeben.

Kern	Messfrequenz [MHz]			Standard
	AC 200	AMX 300	AVANCE 400	
^1H	200,2	300,0	400,6	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
^{13}C	50,3	75,4		$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
^{19}F	188,3	282,4	376,5	CCl_3F
^{29}Si	-	59,6	79,5	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
^{119}Sn	-	111,9	149,2	$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$
^{129}Xe	-	83,3	-	XeF_2
^{195}Pt	-	64,5	-	Na_2PtCl_6

Als Außenlock wurde Aceton- d_6 verwendet.

b) Massenspektren:

Die EI-Massenspektren werden mit 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.

c) UV-vis-Spektren:

Die UV-Spektren wurden mit einem UV/vis –Spektrometer, SPECORD 50, der Firma Analytik Jena GmbH, Jena aufgenommen.

d) Elementaranalysen:

Zur Fluoridbestimmung wurden die Substanzen in einem mit Sauerstoff gefüllten Glas-Kolben verbrannt [118]. Anschließend wurde der Fluorgehalt potentiometrisch unter Verwendung einer ionenselektiven Fluorid-Elektrode bestimmt.

Bismut wird durch komplexometrische Titration mit Titriplex-III-Maßlösung der Firma E. Merck, Darmstadt, gegen Farbindikatoren bestimmt [119].

5.0.0.0. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen werden unter Feuchtigkeitsausschluss in einer Stickstoff- bzw. Argon-Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die Reaktionsgefäße und NMR-Röhrchen werden zunächst im Vakuum mehrmals ausgeheizt und anschließend im Argon- oder Stickstoffgegenstrom geöffnet und gefüllt.

5.1.0.0. Die Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ mit Fluoridionen

Allgemeine Reaktionsführung

Die Reaktionen werden in einem 10 mm oder 8 mm NMR-Röhrchen in THF bzw. Glyme durchgeführt.

In einem 10 mm bzw. 8 mm NMR-Röhrchen wird $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ vorgelegt und das NMR-Röhrchen im Vakuum auf 10^{-3} mbar evakuiert. Anschließend werden 3 ml THF (bei -90 °C) oder Glyme (bei -70 °C) über eine Vakuumlinie einkondensiert. Die Zugabe von Trimethyl(pentafluorethyl)silan mit einer Pipette erfolgt durch langsames Entlanglaufenlassen an der gekühlten Wand des NMR-Röhrchens.

Die Reaktionsmischungen werden in THF bei -90 bis -70 °C oder in Glyme bei -70 bis -55 °C etwa 1 Stunde gerührt.

5.1.1.0. Die Darstellung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$ in Glyme

Umsetzung 1

Reaktionsansatz:	61 mg	(0,7 mmol)	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$
	129 mg	(0,7 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
	3 ml		Glyme

Reaktionstemperatur: -70 bis -55 °C

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ wird mit Trimethyl(pentafluorethyl)silan im Verhältnis 1 : 1 in Glyme bei -70 °C umgesetzt.

Eine Färbung der Probe wurde dabei nicht beobachtet. Die Mischung ist trübe, und ein Großteil des Tetramethylammoniumfluorids liegt als Feststoff vor. Nach 30 Minuten Reaktionszeit bei -70 °C wurde die Probe ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum bei -70 °C

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-78,6 (s)	-	3,0	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-81,9 (s)	$^1\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{13}\text{C}) = 285$	50,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-86,1 (s)	-	2,8	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-126,3 (s)	-	2,0	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-132,0 (s)	$^1\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{13}\text{C}) = 271$	33,2	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-140,5 (d)	$^2\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^1\text{H}) = 51$	1,8	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-156,6 (m)	$^1\text{J}({}^{29}\text{Si}-{}^{19}\text{F}) = 274$	1,2	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

²⁹Si-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in Glyme bei -70 °C

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-102,0 (m)	-	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
7,6 (m)	$^2\text{J}({}^{29}\text{Si}-{}^{19}\text{F}) = 28$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
33,1 (d, m)	$^1\text{J}({}^{29}\text{Si}-{}^{19}\text{F}) = 274$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

Nach etwa 2 Stunden Reaktionszeit bei -60 °C in Glyme ist $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ noch nicht vollständig gelöst. Mit zunehmender Reaktionszeit wird jedoch eine Abnahme der Feststoffmenge beobachtet.

Anschließend wird die Probe langsam auf -55 °C erwärmt, wobei sich die Lösung violett färbt. Die Probe wird erneut ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach der Erwärmung auf -55 °C

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-78,7 (s)	$^1\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{13}\text{C}) = 288$	3,3	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-81,9 (s)	$^1\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{13}\text{C}) = 285$	44,8	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-86,0 (s)	$^1\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{13}\text{C}) = 281$	28,9	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-126,7 (s)	$^1\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{13}\text{C}) = 301$	2,1	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-132,0 (s)	$^1\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{13}\text{C}) = 271$	28,2	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-139,6 (d)	$^2\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^1\text{H}) = 51$	18,9	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-157,0 (m)	$^1\text{J}({}^{29}\text{Si}-{}^{19}\text{F}) = 274$	2,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

Umsetzung 2

Reaktionsansatz:	72 mg	(0,8 mmol)	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$
	360 mg	(1,9 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
	3 ml		Glyme

Reaktionstemperatur: -70 bis -60 °C

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ wird in Glyme bei -70 °C vorgelegt und mit Trimethyl(pentafluorethyl)silan im Verhältnis von 1 : 2,4 umgesetzt. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ löst sich nicht vollständig.

Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei -60 °C wird die Probe ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Probe bei -60 °C

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-78,7 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 287$	35,7	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-82,0 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 285$	18,9	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-86,1 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 281$	2,7	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-126,7 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 301$	24,2	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-132,0 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 271$	12,6	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-139,6 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	1,9	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-156,0 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 274$	4,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

5.1.2.0. Die Darstellung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$ in THF

Umsetzung 1

Reaktionsansatz:	60 mg	(0,6 mmol)	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$
	275 mg	(1,4 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
	3 ml		THF

Reaktionstemperatur: -80 °C

Trimethyl(pentafluorethyl)silan wird im Überschuss mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in THF umgesetzt. Unter ständigem Kühlen auf -80 °C wurde die Reaktionsmischung gerührt, bis $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ sich vollständig gelöst hat und eine klare, leicht gelbliche Lösung entstanden ist. Die Probe wird bei -80 °C ^{19}F -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in THF, gemessen bei –80 °C

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-78,5(s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 288	24,0	[(CH ₃) ₃ Si(CF ₂ <u>C</u> F ₃) ₂] ⁻
-81,4 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 285	9,6	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ <u>C</u> F ₃
-85,4 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 281	14,1	<u>C</u> F ₃ CF ₂ H
-126,7 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 301	15,0	[(CH ₃) ₃ Si(<u>C</u> F ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-131,6 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 271	6,0	(CH ₃) ₃ SiC <u>F</u> ₂ CF ₃
-139,1 (d)	² J(¹⁹ F- ¹ H) = 51	8,5	CF ₃ C <u>F</u> ₂ H
-156,7 (m)	¹ J(²⁹ Si- ¹⁹ F) = 274	3,0	(CH ₃) ₃ Si <u>F</u>

²⁹Si-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in THF, gemessen bei –80 °C

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-102,1 (m)	-	[(CH ₃) ₃ <u>S</u> i(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
7,8 (m)	² J(²⁹ Si- ¹⁹ F _{CF₂}) = 28 ² J(²⁹ Si- ¹ H) = 7	(CH ₃) ₃ <u>S</u> iCF ₂ CF ₃
33,3 (d, m)	¹ J(²⁹ Si- ¹⁹ F) = 274	(CH ₃) ₃ <u>S</u> iF

¹³C-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in THF, gemessen bei –80 °C

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-5,9 (q, m)	¹ J(¹³ C- ¹ H) = 120	(<u>C</u> H ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-2,0 (q, d)	¹ J(¹³ C- ¹ H) = 118 ² J(¹⁹ F- ¹³ C) = 14	(<u>C</u> H ₃) ₃ SiF
1,2 (q)	¹ J(¹³ C- ¹ H) = 118	[(<u>C</u> H ₃) ₃ Si(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
53,8 (q)	¹ J(¹³ C- ¹ H) = 144	[(<u>C</u> H ₃) ₄ N] ⁺
105,6 (t, q)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 249 ² J(¹⁹ F- ¹³ C) = 41	CF ₃ <u>C</u> F ₂ H
117,2 (q, t)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 285 ² J(¹⁹ F- ¹³ C) = 31	<u>C</u> F ₃ CF ₂ H
119,5 (t, q)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 270 ² J(¹⁹ F- ¹³ C) = 41	(CH ₃) ₃ Si <u>C</u> F ₂ CF ₃
121,0 (q, t)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 287 ² J(¹⁹ F- ¹³ C) = 31	[(CH ₃) ₃ Si(CF ₂ <u>C</u> F ₃) ₂] ⁻
121,5 (q, t)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 282 ² J(¹⁹ F- ¹³ C) = 32	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ <u>C</u> F ₃
129,0 (t, q)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 301 ² J(¹⁹ F- ¹³ C) = 39	[(CH ₃) ₃ Si(<u>C</u> F ₂ CF ₃) ₂] ⁻

Eine unter analogen Bedingungen durchgeführte Reaktion in C_3H_7CN zeigt eine höhere thermische Stabilität bis $-50\text{ }^\circ\text{C}$ für das $[(CH_3)_3Si(CF_2CF_3)_2]^-$ -Anion im Vergleich zu Glyme und THF als Lösungsmittel.

Um zu untersuchen, in wie weit die Bildung von C_2F_5H und damit verbunden die von $((CH_3)_3Si)_2O$ vom eingesetzten Lösungsmittel (THF) abhängt, wird eine zweite Umsetzung von $(CH_3)_3SiC_2F_5$ mit $[(CH_3)_4N]F$ durchgeführt.

Umsetzung 2

Reaktionsansatz:	160 mg	(1,7 mmol)	$[(CH_3)_4N]F$
	720 mg	(3,7 mmol)	$(CH_3)_3SiCF_2CF_3$
	3 ml		THF

Reaktionstemperatur: $-70\text{ }^\circ\text{C}$

In einem 20 ml Schlenk-Rohr wird $(CH_3)_3SiCF_2CF_3$ in 3 ml THF vorgelegt und anhand eines $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektrums auf $((CH_3)_3Si)_2O$ untersucht. Es wird nur ein Triplett bei δ_{Si} 6,5 ppm mit einer $^2J(^{29}Si-^{19}F)$ -Kopplungskonstante von 28 Hz für $(CH_3)_3SiCF_2CF_3$ detektiert.

Um eine Änderung der Anfangskonzentration zu vermeiden, wird die untersuchte Lösung wieder in das Reaktionsgefäß zurückgegeben und bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ mit $[(CH_3)_4N]F$ im Verhältnis von 2,2 : 1 umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, bis sich $[(CH_3)_4N]F$ vollständig gelöst hat und eine klare Lösung entstanden ist. Die Probe wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-78,6 (s)	$^1J(^{19}F-^{13}C) = 287$	42,3	$[(CH_3)_3Si(CF_2CF_3)_2]^-$
-82,2 (s)	$^1J(^{19}F-^{13}C) = 285$	11,7	$(CH_3)_3SiCF_2CF_3$
-86,3 (s)	$^1J(^{19}F-^{13}C) = 281$	3,7	CF_3CF_2H
-126,7 (s)	$^1J(^{19}F-^{13}C) = 301$	27,2	$[(CH_3)_3Si(CF_2CF_3)_2]^-$
-132,1 (s)	$^1J(^{19}F-^{13}C) = 272$	7,8	$(CH_3)_3SiCF_2CF_3$
-139,5 (d)	$^2J(^{19}F-^1H) = 51$	2,1	CF_3CF_2H
-157,0 (m)	$^1J(^{29}Si-^{19}F) = 274$	5,2	$(CH_3)_3SiF$

Die untersuchte NMR-Probe wird erneut ins Reaktionsgefäß zurückgegeben und der Reaktionsansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ werden im Vakuum entfernt. Es wird von der Reaktionslösung ein $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird nur ein Singulett bei δ_{Si} 6,3 ppm für $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ detektiert.

Um sicherzustellen, dass das im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektierte Signal bei δ_{Si} 6,3 ppm dem $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ zuzuordnen ist, wird in einem Zuzugversuch der NMR-Probe etwas $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ zugegeben und diese erneut $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei 6,3 ppm.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden keine Signale für $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ beobachtet.

5.1.3.0. Versuche zur selektiven Darstellung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{F}]^-$ in THF

Reaktionsansatz:	123 mg	(1,3 mmol)	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$
	120 mg	(0,6 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
	3 ml		THF

Trimethyl(pentafluorethyl)silan wird mit einem Überschuss an $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in THF bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt.

Auch nach etwa zwei Stunden Reaktionszeit wird $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ nicht vollständig gelöst und liegt überwiegend als Feststoff vor. Die Suspension wird ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Suspension bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-50,0 (br)	-	12,2	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\underline{\text{F}}]^-$
-56,0 (s)	-	4,0	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\underline{\text{F}}$
-78,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 288$	*	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{C}\underline{\text{F}}_3)\text{F}]^-$
-78,6 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 288$	*	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{C}\underline{\text{F}}_3)_2]^-$
-86,1 (s)	-	3,0	$\text{C}\underline{\text{F}}_3\text{CF}_2\text{H}$
-127,0 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 301$	5,3	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}\underline{\text{F}}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-129,2 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 300$	25,3	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}\underline{\text{F}}_2\text{CF}_3)\text{F}]^-$
-140,2 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	2,0	$\text{CF}_3\text{C}\underline{\text{F}}_2\text{H}$

• = Die Signale überlagern.

•

²⁹Si-NMR-Spektrum der Suspension bei -70 °C

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-83,8 (d, m)	¹ J(²⁹ Si- ¹⁹ F) = 235	[(CH ₃) ₃ Si(CF ₂ CF ₃)F] ⁻
7,6 (m)	² J(²⁹ Si- ¹ H) = 7	(CH ₃) ₃ Si-O-Si(CH ₃) ₃

Der Ansatz wird nach zwei Tagen Lagerung bei -78 °C erneut ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum der Suspension nach zwei Tagen Lagerung bei -78 °C, gemessen bei -70 °C

δ[ppm] (Multiplizität)	Integral	Zuordnung
-49,7 (br)	7,1	[(CH ₃) ₃ Si(CF ₂ CF ₃)F] ⁻
-55,4 (s)	1,9	[(CH ₃) ₄ N]F
-78,4 (s)	*	[(CH ₃) ₃ Si(CF ₂ CF ₃)F] ⁻
-78,6 (s)	*	[(CH ₃) ₃ Si(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-86,1 (s)	27,4	CF ₃ CF ₂ H
-126,9 (s)	1,8	[(CH ₃) ₃ Si(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-129,1 (s)	16,1	[(CH ₃) ₃ Si(CF ₂ CF ₃)F] ⁻
-139,2 (d)	17,7	CF ₃ CF ₂ H

Die Probe wird bei -78°C erneut mit 160 mg (CH₃)₃SiCF₂CF₃ versetzt. Nach etwa 30 Minuten Reaktionszeit wird eine klare Lösung erhalten, welche ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach der Zugabe von (CH₃)₃SiCF₂CF₃ bei -78 °C

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-77,5 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 287	7,1	[(CH ₃) ₃ Si(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-80,6 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 285	12,1	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-84,7 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 282	6,3	CF ₃ CF ₂ H
-125,7 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 301	4,4	[(CH ₃) ₃ Si(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-130,9 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 271	7,5	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-138,4 (d)	² J(¹⁹ F- ¹ H) = 51	3,9	CF ₃ CF ₂ H
-155,8 (s)	¹ J(¹⁹ F- ²⁹ Si) = 274	1,0	(CH ₃) ₃ SiF

Bei der erneuten Zugabe von [(CH₃)₄N]F zu der [(CH₃)₃Si(CF₂CF₃)₂]⁻-Lösung konnten jedoch im ¹⁹F-NMR-Spektrum keine Signale für [(CH₃)₃Si(CF₂CF₃)F]⁻ beobachtet werden.

5.1.4.0. Darstellung von $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$ in THF

Reaktionsansatz:	350 mg	(1,2 mmol)	$[\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_3\text{S}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2]^-$
	550 mg	(2,8 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
	3 ml		THF

Reaktionstemperatur: -90 bis -70 °C

$[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2]^-$ wird vorgelegt und bei -90 °C in 3 ml THF suspendiert. Die Suspension wird auf -120 °C gekühlt. Dann wird langsam $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf -80 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 1 Stunde gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei -70 °C ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2]^-$ reagiert mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ in THF nahezu vollständig und die Reaktionslösung ist im Gegensatz zu $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$ in THF absolut klar und nahezu farblos.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in THF bei -70 °C

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-78,7 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 288$	17,8	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-81,6 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 285$	4,6	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-85,7 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282$	4,8	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-127,1 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 301$	11,5	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-131,9 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 271$	2,9	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-139,4 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	3,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-156,9 (m)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{29}\text{Si}) = 273$	5,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

5.1.5.0. Versuch zur Isolierung des $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ aus THF

Reaktionsansatz:	770 mg	(2,8 mmol)	$[\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_3\text{S}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2]^-$
	1140 mg	(5,9 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
	10 ml		THF
	20 ml		Pentan

Reaktionstemperatur: -80 bis -70 °C

In einem 150 ml Schlenk-Rohr wird $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2]^-$ vorgelegt, bei 10^{-3} mbar und $50\text{ }^\circ\text{C}$ von restlichen Feuchtigkeitsspuren befreit und anschließend bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ in 10 ml THF suspendiert. Die Suspension wird auf $-120\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ versetzt.

Das Reaktionsgemisch wird auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur 30 Minuten gerührt. Anschließend wird das Gemisch auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Lösung wird bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ mit 10 ml Pentan unterschichtet, wobei sich langsam ein weißer bis hellgelber Feststoff abscheidet. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht und dann verworfen. Es werden dabei nur die Signale für $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert.

Das Produkt wird dreimal mit wenig Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum bei 10^{-3} mbar und -90 bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$ vom Lösungsmittel befreit.

Es wird ein weißer bis leicht gelblicher Feststoff erhalten, welcher unter inerten Bedingungen bei Raumtemperatur nur kurzzeitig beständig ist. Während der Lagerung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ färbt sich das Produkt nach einigen Wochen bräunlich. Ein ^{19}F -NMR-Spektrum der in THF gelösten Probe zeigt hauptsächlich Resonanzsignale bei $-139,7$ ppm (d) und bei $-85,9$ ppm (s), welche auf $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ als Zersetzungsprodukt deuten.

Ausbeute: 0,76 g (57 % bezogen auf $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2]^-$)

Elementaranalyse:

Theoretisch 39,9 % F

Gefunden 39,4 % F

Ein Teil des frisch isolierten $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ wird erneut in THF gelöst und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum des isolierten Feststoffes, gelöst in THF bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-78,6 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 286$	31,4	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-85,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282$	22,7	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-126,8 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 300$	20,4	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-139,3 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	15,1	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-156,8 (m)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{29}\text{Si}) = 273$	5,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

Das Auftreten von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ in großen Mengen kann durch feuchtes THF erklärt werden.

5.1.6.0. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ mit CsF in THF

Umsetzung 1

Reaktionsansatz:	470 mg	(3,1 mmol)	CsF
	1190 mg	(6,1 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
	10 ml		THF

Reaktionstemperatur: -80 bis -40 °C

In einem 50 ml Schlenk-Rohr wird durch Glühen im Vakuum getrocknetes CsF vorgelegt und bei -80 °C in 10 ml THF suspendiert. Zu der Suspension wird bei dieser Temperatur $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf -60 °C erwärmt und eine Stunde gerührt. Anschließend wird der Ansatz ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

Es werden nur die Signale für das Edukt $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ beobachtet. Bei weiterer Temperaturerhöhung färbt sich die Probe ab -40 °C braun und im ^{19}F -NMR-Spektrum werden nur Signale für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert.

Umsetzung 2

Reaktionsansatz:	210 mg	(1,3 mmol)	CsF
	550 mg	(2,8 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
	4 ml		CH_3CN

Reaktionstemperatur: -40 °C

Trockenes CsF wird in einem 50 ml Schlenk-Rohr vorgelegt und auf -60 °C vorgekühlt und Acetonitril wird hinzugegeben. Bei dieser Temperatur wird $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ zugetropft und das Reaktionsgemisch wird auf -40 °C erwärmt. Ab -40 °C wird eine Verfärbung des Reaktionslösung von farblos nach braun beobachtet.

^{19}F -NMR-spektroskopisch werden nur Resonanzen für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert.

Umsetzung 3

Reaktionsansatz:	430 mg	(2,8 mmol)	CsF
	1100 mg	(5,7 mmol)	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
	8 ml		C ₂ H ₅ CN

Reaktionstemperatur: -80 bis -40 °C

In einem 50 ml Schlenk-Rohr wird getrocknetes CsF vorgelegt und anschließend bei -80 °C in Propionitril suspendiert. Zu dieser Suspension wird bei -80 °C (CH₃)₃SiCF₂CF₃ zugetropft, das Reaktionsgemisch wird auf -60 °C erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird der Ansatz ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

Es werden nur die Signale für das Edukt, (CH₃)₃SiCF₂CF₃, beobachtet. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf -40 °C färbt sich die Probe braun und im ¹⁹F-NMR-Spektrum werden nur die Resonanzen für C₂F₅H detektiert.

5.2.0.0. Die Reaktionen von [(CH₃)₄N]⁺[(CH₃)₃Si(C₂F₅)₂]⁻

5.2.1.0. Die Reaktion von [(CH₃)₄N]⁺[(CH₃)₃Si(C₂F₅)₂]⁻ mit BiBr₃

Reaktionsansatz:	880 mg	(9,4 mmol)	[(CH ₃) ₄ N]F
	4200 mg	(21,8 mmol)	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
	1130 mg	(2,5 mmol)	BiBr ₃
	20 ml		THF

Reaktionstemperatur: -70 °C bis auf RT

In einem Schlenk-Rohr wird bei -70 °C frisch dargestelltes [(CH₃)₄N]⁺[(CH₃)₃Si(C₂F₅)₂]⁻ in 20 ml THF vorgelegt und auf -110 °C abgekühlt. Dann wird frisch sublimiertes BiBr₃ als Pulver zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf -70 °C erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Nach weiteren 2 Stunden bei -40 °C wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es fällt ein hellgelber Niederschlag aus, in dem Bromid qualitativ als AgBr nachgewiesen wurde. Die Farbe der Lösung ist bei tiefen Temperaturen leicht gelblich, wird ab -40 °C violett und erst bei Raumtemperatur wieder gelb. Nach Abfiltrieren des Niederschlages unter inerten Bedingungen wird das Filtrat bei Raumtemperatur ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ vor der BiBr_3 -Zugabe in THF bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-77,2(s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 288$	37,2	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-80,2 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 285$	20,5	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-84,3 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	4,2	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-125,4 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 301$	25,3	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-130,4 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 272$	14,4	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-138 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	2,8	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-155,5 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 276$	5,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

Nach der Zugabe von BiBr_3 wird die Probe eine Stunde bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend erneut ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ in THF

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-78,6 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 288$	5,7	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-81,4 (s)	-	*	$[\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_4]^-$
-81,6 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282$	*	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-85,7 (s)	-	4,2	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-98,3 (s,br)	-	4,0	$[\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_4]^-$
-116,8 (s,br)	-	4,3	$[\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_4]^-$
-126,7 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 300$	4,1	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-131,8 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 271$	23,4	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-139,4 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	3,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-156,9 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 278$	5,5	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

* = Die Signale überlagern.

Der Ansatz wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und von der Lösung wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektrum des Filtrates bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-82,1 (s)	-	1,2	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-82,4 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 284$	23,2	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-86,3 (s)	-	33,5	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-100,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 328$	16,0	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-131,5 (s)	-	0,7	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-139,5 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 52$	21,4	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-157,8 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 278$	4,1	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

Der Feststoff wird inert abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und ^{19}F -NMR-spektroskopisch vermessen.

¹⁹F-NMR-Spektrum des Filtrats in THF bei RT

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-82,7 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) =283	3,0	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃
-101,0 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) =328	2,0	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃

Reines Bi(C₂F₅)₃ wurde, wie in Kapitel 5.3.3.0. beschrieben, dargestellt und in den weiteren Umsetzungen eingesetzt.

5.2.2.0. Die Umsetzung von [(CH₃)₄N]⁺[(CH₃)₃Si(CF₂CF₃)₂]⁻ mit Bi(C₂F₅)₃

Reaktionsansatz:	150 mg	(1,6 mmol)	[(CH ₃) ₄ N]F
	710 mg	(3,7 mmol)	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
	800 mg	(1,4 mmol)	Bi(C ₂ F ₅) ₃
	10 ml		THF

Reaktionstemperatur: -70 bis -40 °C

In einem Schlenk-Rohr wird [(CH₃)₄N]F vorgelegt und bei -90 °C in 10 ml THF suspendiert. Die Suspension wird auf -120 °C gekühlt, dann wird (CH₃)₃SiCF₂CF₃ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf -70 °C erwärmt und 30 Minuten gerührt. Die Bildung des Silikates wird anhand eines ¹⁹F-NMR-Spektrums nachgewiesen. Anschließend wird das Gemisch erneut auf -120 °C gekühlt und mit Bi(C₂F₅)₃ versetzt. Die Probe wird auf -70 °C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Dann wird von der Probe ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen.

¹⁹F-NMR-Spektrum von [(CH₃)₃Si(CF₂CF₃)₂]⁻ in THF bei -70 °C nach der Umsetzung mit Bi(C₂F₅)₃

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-78,9(s)	-	3,7	[(CH ₃) ₃ Si(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-81,6 (s)	-	*	[Bi(CF ₂ CF ₃) ₄] ⁻
-81,9 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) =282	*	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-88,0 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) =281	3,3	CF ₃ CF ₂ H
-98,1 (s, br)	-	6,9	[Bi(CF ₂ CF ₃) ₄] ⁻ (äquatorial)
-117,0 (s, br)	-	6,8	[Bi(CF ₂ CF ₃) ₄] ⁻ (axial)
-126,2 (s)	-	4,0	[(CH ₃) ₃ Si(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-132 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) =271	24,0	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-139,3 (d)	² J(¹⁹ F- ¹ H) =51	2,0	CF ₃ CF ₂ H
-156,8 (m)	¹ J(²⁹ Si- ¹⁹ F) =278	3,6	(CH ₃) ₃ SiF

* = Die Signale überlagern.

Der Ansatz wird auf $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt, wobei eine leicht violette Färbung der Lösung zu beobachten ist.

^{19}F -NMR-spektroskopisch zeigen sich keine Änderungen im Vergleich zu dem bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessenen Spektrum.

Um im ^{19}F -NMR-Spektrum eindeutig die Resonanzen für $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ von dem möglicherweise gebildeten $[\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_4]^-$ unterscheiden zu können, wurde $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ bei $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugemischt und die Probe ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum des Ansatzes nach der erneuten Zugabe von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ bei $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$, gemessen bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-81,6 (s)	-	*	$[\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_4]^-$
-81,8 (s)	-	*	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-81,9 (s)	-	*	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-85,9 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 281$	3,7	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-98,5 (br, s)	-	18,0	$[\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_4]^-$ (äquatorial)
-103,6 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 328$	7,0	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-117,0 (br, s)	-	17,0	$[\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_4]^-$ (axial)
-132 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 271$	39,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-139,3 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	2,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-156,8 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 278$	4,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

* = Die Signale überlagern.

5.2.3.0. Die Umsetzung von $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$

Reaktionsansatz:	110 mg	(0,4 mmol)	$[\text{((CH}_3)_2\text{N)}_3\text{S}][(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2]$
	200 mg	(1,0 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
	180 mg	(0,3 mmol)	$\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
	10 ml		THF

Reaktionstemperatur: -80 bis $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Bildung von $[\text{TAS}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ wird anhand eines ^{19}F -NMR-Spektrums nachgewiesen. Das Reaktionsgemisch wird auf $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ umgesetzt. Die Probe wird zwischen -70 bis $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Stunde gerührt und anschließend ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum von [(CH₃)₃Si(CF₂CF₃)₂]⁻ in THF bei -70 °C vor der Umsetzung mit Bi(C₂F₅)₃

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-78,6 (s)	-	2,7	[(CH ₃) ₃ Si(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-81,6 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 282	60,0	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-85,7 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 282	2,6	CF ₃ CF ₂ H
-126,4 (s)	-	1,8	[(CH ₃) ₃ Si(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-131,7 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 270	40,0	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-139,3 (d)	² J(¹⁹ F- ¹ H) = 51	1,7	CF ₃ CF ₂ H
-156,8 (m)	¹ J(²⁹ Si- ¹⁹ F) = 276	1,8	(CH ₃) ₃ SiF

¹⁹F-NMR-Spektrum des Ansatzes bei -70 bis -60 °C in THF nach Zugabe von Bi(C₂F₅)₃

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-74,4 (s)	-	1,0	?
-81,4 (s)		*	[Bi(CF ₂ CF ₃) ₄] ⁻
-81,6 (s)	-	*	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃
-81,9 (s)	-	*	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-86 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 282	6,0	CF ₃ CF ₂ H
-97,8 (s,br)	-	<1	[Bi(CF ₂ CF ₃) ₄] ⁻
-104,3 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 328	3,0	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃
-116,7 (s,br)	-	<1	[Bi(CF ₂ CF ₃) ₄] ⁻
-131,9 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 271	52,3	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-139,5 (d)	² J(¹⁹ F- ¹ H) = 51	4,1	CF ₃ CF ₂ H
-157 (m)	¹ J(²⁹ Si- ¹⁹ F) = 278	2,0	(CH ₃) ₃ SiF

* = Die Signale überlagern.

5.2.4.0. Die Umsetzung von [(CH₃)₄N]⁺[(CH₃)₃Si(C₂F₅)₂]⁻ mit XeF₂ in THF

Reaktionsansatz:

260 mg	(2,8 mmol)	(CH ₃) ₄ N]F
1100 mg	(5,7 mmol)	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
240 mg	(1,4 mmol)	XeF ₂
3 ml		THF

Reaktionstemperatur: -80 °C

In einem 10 ml NMR-Röhrchen wird $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ in THF suspendiert und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ zugegeben. Der Reaktionsansatz wird 30 Minuten bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und erneut auf $-90\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wird auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühltes XeF_2 als Feststoff zugegeben, wobei es weitgehend ungelöst als Bodenkörper vorliegt. Die Probe wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ etwa 30 Minuten gerührt und anschließend ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum, gemessen bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ in THF nach 30 Minuten Reaktionszeit

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-78,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 288$	30,8	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-81,4 (s)	-	5,8	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-85,6 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 281$	20,4	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-126,8 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 301$	20,0	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-131,6 (s)	-	3,7	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-139,3(d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	12,9	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-156,8 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 272$	3,8	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

Im ^{19}F -NMR-Spektrum konnte kein Signal für XeF_2 detektiert werden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass XeF_2 nach 30 Minuten bei dieser Temperatur nicht gelöst vorliegt.

Ein über 15 Stunden bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommenes ^{129}Xe -NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei $\delta_{\text{Xe}} -3233\text{ ppm}$ für Xe. Ein nachfolgend bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommenes ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt neben Signalen für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ eine Reihe nicht näher identifizierter kleiner Resonanzen im Bereich von $\delta -53\text{ ppm}$ bis $\delta -100\text{ ppm}$. Ein Signal für C_2F_6 wurde nicht beobachtet, jedoch werden bei $\delta_{\text{CF}_2} -127,5\text{ ppm}$ und bei $\delta_{\text{CF}_3} -81,5\text{ ppm}$ zwei Signale mit geringen Intensitäten detektiert, welche C_4F_{10} zugeordnet werden können.

5.2.5.0. Die Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ in THF

Reaktionsansatz:

150 mg	(1,6 mmol)	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$
700 mg	(3,6 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
400 mg	(1,6 mmol)	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$
3 ml		THF

Reaktionstemperatur: -80 bis $-70\text{ }^\circ\text{C}$

Gasförmiges C₂F₅I wird in einem 10 ml Messzylinder an der Vakuumlinie bei –80 °C verflüssigt und in ein vorher tariertes Young-Hahngefäß umkondensiert. Zur Kontrolle wird das Young-Hahngefäß gewogen.

In einem 8 mm NMR-Röhrchen wird [(CH₃)₄N]F in 3 ml THF bei –70 °C suspendiert. Trimethyl(pentafluorethyl)silan wird in einem Überschuss von 10 % zugegeben und etwa eine Stunde bei –70 °C gerührt. Sobald eine klare Lösung entsteht, hat [(CH₃)₄N]F vollständig mit dem Trimethylpentafluorethylsilan reagiert.

CF₃CF₂I wird in ein auf –90 °C gekühltes NMR-Röhrchen kondensiert und auf –70 °C erwärmt. Nach 1 Stunde Reaktionszeit wird die Probe ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum des Reaktionslösung bei –70 °C in THF

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-73,4 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 312	2,6	CF ₃ CF ₂ I
-81,8 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 283	*	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-82,4 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 285	*	[I(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-84,7 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 283	3,4	CF ₃ CF ₂ I
-85,9 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 282	3,3	CF ₃ CF ₂ H
-111,4 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 341	19,3	[I(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-132,0 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 271	30,5	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-139,6 (d)	² J(¹⁹ F- ¹ H) = 51	2,3	CF ₃ CF ₂ H
-157,0 (m)	¹ J(²⁹ Si- ¹⁹ F) = 274	4,0	(CH ₃) ₃ SiF

* = Die Signale überlagern.

5.2.6.0. Versuche zur Isolierung von [(CH₃)₄N]⁺[I(C₂F₅)₂]⁻ aus THF

Reaktionsansatz:

330 mg	(3,6 mmol)	[(CH ₃) ₄ N]F
1360 mg	(7,0 mmol)	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
900 mg	(3,6 mmol)	CF ₃ CF ₂ I
7 ml		THF
10 ml		Pentan

Reaktionstemperatur: -90 bis - 70 °C

In einem 50 ml Schlenk-Rohr wird [(CH₃)₄N]⁺[(CH₃)₃Si(C₂F₅)₂]⁻ in THF vorgelegt und bei –90 °C mit C₂F₅I umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf –70 °C erwärmt und bei dieser

Temperatur eine Stunde gerührt. Anschließend wird die Probe auf $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit 5 ml Pentan unterschichtet, wobei sich rasch ein weißer Feststoff abscheidet. Die überstehende Lösung wird mittels einer Pipette entfernt und nach ^{19}F -NMR-spektroskopischer Untersuchung verworfen. Der weiße Niederschlag wird dreimal mit wenig Pentan gewaschen. Anschließend wird im Vakuum bei 10^{-3} mbar und -70 bis $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Lösungsmittel abdestilliert. Es wird ein weißes Pulver erhalten.

Ausbeute: 0,93 g (60 %, bezogen auf $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$)

Elementaranalyse	Fluorid [Gew.-%]
Berechneter Gehalt	43,3
Ermittelter Gehalt	42,3

Ein Teil des Feststoffes wird in THF- d_8 bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelöst und ^{19}F - sowie ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht.

Um das thermische Verhalten zu untersuchen, wird ein weiterer Teil unter Inertgas-Atmosphäre von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Raumtemperatur erwärmt. Hierbei wird kein spontaner Zerfall bei Raumtemperatur beobachtet. Ein Teil dieses Feststoffes wird in THF bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelöst und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden intensitätsschwache Signale für $[\text{I}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ neben Signalen für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert.

Ein Stehenlassen des Feststoffes bei Raumtemperatur führt nach etwa 30 Minuten zur Braunfärbung des zunächst weißen Feststoffes. Die erneute ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung dieses in THF gelösten Feststoffes zeigt intensitätsschwache Signale im Bereich von $\delta -75,5$ bis $\delta -83$ ppm welche nicht zugeordnet werden können.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung vor der Pentan Zugabe bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-73,4 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 312$	4,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$
-82,0 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 283$	*	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-82,7 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 285$	*	$[\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-85,0 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 283$	6,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$
-86,2 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282$	3,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-111,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 341$	20,0	$[\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-132,3 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 271$	17,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-139,7 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	2,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-157,0 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 274$	5,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

* = Die Signale überlagern.

^{19}F -NMR-Spektrum des isolierten Iodats bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ in THF-d_8

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-82,6 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 284$	3	$[\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-111,7 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 341$	2	$[\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$

^{13}C -NMR-Spektrum des isolierten Iodats bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ in THF-d_8

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
54,8 (q)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 145$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$
115,3 (t, m)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 340$	$[\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
122,9 (q, t)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 283$ $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 30$	$[\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$

DEPT-135- $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum des isolierten Iodats bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ in THF-d_8

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
55,1 (q)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 145$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$
115,3 (s)	-	$[\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
122,9 (s)	-	$[\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$

5.2.7.0. Die Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit $cis\text{-}[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ in THF

Reaktionsansatz:	55 mg	(0,6 mmol)	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$
	260 mg	(1,4 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$
	148 mg	(0,2 mmol)	$cis\text{-}[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$
	5 ml		THF

In einem 20 ml Schlenk-Rohr wird $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in 5 ml THF bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ suspendiert und mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Bei dieser Temperatur reagiert nach einer Stunde Reaktionszeit das $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ mit dem eingesetzten $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ vollständig und es wird eine klare, leicht gelbliche Lösung erhalten. Die Bildung des Silikats wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch überprüft.

Die Reaktionsmischung wird erneut auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit $cis\text{-}[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ versetzt. Die Probe wird bei -60 bis $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 2 bis 3 Stunden gerührt, anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur unter Rühren belassen.

Ab $-40\text{ }^\circ\text{C}$ färbt sich die Lösung violett. Mit zunehmender Temperatur wechselt die Farbe von violett nach gelb, und es fällt ein weißer Niederschlag aus. Die Lösung wird zur Vervollständigung der Fällung mit 5 ml Pentan unterschichtet.

Die überstehende Lösung wird abpipettiert und nach der ^{19}F -NMR-spektroskopischen Untersuchung verworfen. Der Niederschlag wird dreimal mit wenig Pentan gewaschen und anschließend inert abfiltriert. Der Niederschlag wird im Ölpumpen-Vakuum bei Raumtemperatur von anhaftenden Lösungsmittelresten befreit. Das Produkt wurde elementaranalytisch, massenspektrometrisch und ^{19}F - sowie ^{195}Pt -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum des Niederschlags in DMF bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-78,4 (s)	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 217$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{trans}-[\text{Pt}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$
-79,6 (s)	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 209$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{cis}-[\text{Pt}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$
-95,2 (d, m)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 402$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 9$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{cis}-[\text{Pt}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$
-101,2 (d, m)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 412$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 32$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{trans}-[\text{Pt}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$

$^{195}\text{Pt}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum des Niederschlags in DMF bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-4122 (d)	$^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 2179$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Pt}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$
-4396 (t)	$^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 3674$	$\text{cis}-[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$

Das ^{195}Pt -NMR-Spektrum einer Lösung des Feststoffes in DMF zeigt, dass das Produkt mit Edukt verunreinigt ist. Das relative Mengenverhältnis von Produkt zu Edukt wird durch Integration bestimmt. Die Gesamtauswaage für das Produkt-Edukt-Gemisch beträgt 0,16 g. Die Ausbeute an $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$ beträgt 80 mg (53 %), bezogen auf eingesetztes $\text{cis}-[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$.

Elementaranalyse:

Berechneter Wert für den Fluoridgehalt von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Pt}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]^-$: 32 %

Gefundener Wert für das Produkt-Edukt-Gemisch im Verhältnis 1:1: 18 %

Berechneter Wert für das Produkt-Edukt-Gemisch im Verhältnis 1:1: 17 %

Die Aufnahme eines auswertbaren Massenspektrums war wegen der zu geringen Flüchtigkeit der Substanz nicht möglich.

Massenspektrum des weißen Niederschlags:

m/z	rel. Intensität %	Zuordnung
277	8	?
262	100	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$
183	45	?
154	6	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$
108	35	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$
78	1	$[\text{C}_6\text{H}_6]^+$
58	24	$[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2]^+$

Ionisierungsenergie : 20 eV

Verdampfungstemperatur : 145 °C

5.2.8.0. Die Reaktion von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$ mit $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ in THF

Reaktionsansatz:

70 mg	(0,8 mmol)	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$
350 mg	(1,8 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$
330 mg	(0,6 mmol)	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
3 ml		THF

Zu einer $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ -Suspension in THF wird bei -80 °C $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ gegeben und bei dieser Temperatur etwa eine Stunde gerührt. Die Bildung des Silikats wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch überprüft. Die Probe wird auf -120 °C abgekühlt und mit $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei einer Temperatur zwischen -70 bis -60 °C eine Stunde lang gerührt und durch Aufnahme von ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektren untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum des Silikats in THF bei -80 °C

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-78,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 287$	60,0	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-81,3 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282$	6,1	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-85,5 (s)	-	< 1	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-126,8 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 301$	40,6	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-131,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 271$	3,9	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-139,2 (d)	-	< 1	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-156,7(m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 273$	11,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

^{19}F -NMR-Spektrum des Ansatzes nach der Zugabe von $\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ in THF bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$, gemessen bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-81,0 (s)	-	*	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-81,6 (s)	-	*	$[\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_4]^-$
-81,9 (s)	-	*	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{F}$
-85,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 283$	< 1	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-110,6 (s, br)	-	9,5	$[\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_4]^-$
-118,1 (s)	-	0,3	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{F}$
-131,8 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 271$	13,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-139,5 (d)	-	< 1	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-155,8 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 273$	3,6	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

* = Die Signale überlagern.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$, gemessen bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
33,0 (d)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 274$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$
6,9 (t)	$^2\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 27$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$

Um das Reaktionsverhalten bei höheren Temperaturen zu untersuchen, wird der Ansatz auf Raumtemperatur erwärmt und erneut anhand eines ^{19}F -NMR-Spektrums untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum des Ansatzes nach der Erwärmung auf RT, gemessen bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-81,0 (s)	-	*	$[\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_{4-n}\text{F}_n]^-$
-81,7 (s)	-	*	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{F}$
-82,0 (s)	-	*	$[\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_4]^-$
-83,3 (s)	-	8,6	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
-86,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 283$	10,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-91,8 (s,br)	-	4,4	$[\text{SbF}_3-\text{SbF}_4]^-$
-110,3 (m)	-	3,1	$[\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_4]^-$?
-112,9 (s,br)	-	32,7	$[\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_{4-n}\text{F}_n]^-$
-118,5 (s)	-	10,0	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{F}$
-128,8 (m)	-	6,6	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
-139,7 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	6,7	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-157,7 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 273$	14,4	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

* = Die Signale überlagern.

5.3.0.0. Alternative Darstellungsmethoden von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$

5.3.1.0. Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von BiBr_3 mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ in THF

Die Reaktionsdurchführung wurde im Kapitel (5.2.1.0.) beschrieben.

5.3.2.0. Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von AgC_2F_5 mit Bismut und Bismuthalogeniden

5.3.2.1. Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von AgF mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ und elementarem Bismut in Propionitril

Als Lösungsmittel können $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, CH_3CN und DMF verwendet werden.

Reaktionsansatz:

5600 mg	(44,0 mmol)	AgF
10000 mg	(52,0 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
2900 mg	(14,0 mmol)	Bi
10 ml		$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

In einem Schlenk-Rohr wird AgF in Propionitril bei Raumtemperatur vorgelegt und mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ umgesetzt. Der Ansatz erwärmt sich dabei auf bis zu etwa 40°C .

Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur etwa eine Stunde gerührt. Die Bildung von $\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)$ bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ wird anhand eines ^{19}F -NMR-Spektrums kontrolliert.

^{19}F -NMR-Spektrum der Edukte in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-82,1 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282$	6,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-84,3 (s)	$^3\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 7$	34,7	$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$
-84,6 (s)	-	10,5	$\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)$
-86,3 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282$	4,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-109,2 (s, br)	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 61$	7,0	$\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)$
-112,6 (d)	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 52$	23,0	$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$
-131,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 271$	4,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-139,4 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 52$	2,6	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-157,3 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 7$	8,2	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

Nach der Zugabe von elementarem Bismut wird die Probe über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension einer Soxhlet-Extraktion mit CH_2Cl_2 als Lösungsmittel unterworfen. Die Lösung wird anschließend im Vakuum fraktioniert destilliert. Es wird eine leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten, die mittels Massenspektrometrie und ^{19}F - sowie ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht wird.

Ausbeute: 1,7 g (22 %, bezogen auf Bismut) $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

^{19}F -NMR-Spektrum des isolierten Produktes in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-82,0 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 284$	54,0	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-85,9 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282$	7,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-100,1 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 328$	35,0	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-139,4 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 52$	4,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$

^{13}C -NMR-Spektrum des isolierten Produktes in THF, gemessen bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
155,9 (t, q)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 332$ $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 45$	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
120,6 (q, t)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282$ $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 27$	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$

Massenspektrum von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$

m/z	rel. Intensität %	Zuordnung
447	55	$[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^+$
347	38	$[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^+$
328	12	$[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)]^+$
247	7	$[\text{BiF}_2]^+$
209	22	$[\text{Bi}]^+$
119	3	$[\text{CF}_3\text{CF}_2]^+$
69	4	$[\text{CF}_3]^+$
55	73	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}]^+$

Ionisierungsenergie : 20 eV

Verdampfungstemperatur : 160 $^\circ\text{C}$

5.3.2.2. Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von AgF und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit BiBr_3 in Propionitril

Reaktionsansatz:

3100 mg	(23,6 mmol)	AgF
4800 mg	(25,0 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
3500 mg	(7,8 mmol)	BiBr_3
10 ml		$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

$\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)$ bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ werden in einem Schlenk-Rohr in Propionitril bei Raumtemperatur vorgelegt.

BiBr_3 wird zugegeben und die Probe über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum fraktioniert destilliert. Es wird eine leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten, die ^{19}F - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht wird.

Ausbeute: 1,13 g (26 %, bezogen auf BiBr_3)

Die ^{19}F - bzw. ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den im Kapitel (5.3.2.1.) aufgeführten überein.

5.3.3.0. Darstellung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ mit Bi und Cu ohne Lösungsmittel

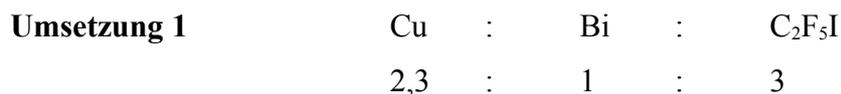
Reinigung von Kupferpulver:

In einem 150 ml Young-Hahngefäß wird Kupferpulver vorgelegt, zweimal mit Aceton gewaschen und mit wenig I_2 und Aceton 15 Minuten gerührt. Dann wird dekantiert, mit wenig konz. HCl versetzt und ca. 5 Minuten lang gerührt. Nachfolgend wird mehrmals mit Aceton gewaschen. Die Trocknung erfolgt im Vakuum bei 10^{-3} mbar und 80°C .

Das auf diese Weise erhaltene Kupfer wird unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

Einwaage von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$:

Gasförmiges $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ wird in einem 10 ml Messzylinder an der Vakuumlinie bei -80°C verflüssigt und in ein vorher tariertes Young-Hahngefäß umkondensiert. Zur Kontrolle wird das Young-Hahngefäß zusätzlich gewogen.



Reaktionsansatz:	1790 mg	(28,2 mmol)	Cu (aktiviert)
	8900 mg	(36,2 mmol)	C ₂ F ₅ I
	6900 mg	(12,2 mmol)	Bi

In einem 150 ml Young-Hahnggefäß werden Kupfer und Bismut vorgelegt und mit C₂F₅I versetzt. Nach 3 Tagen Reaktionszeit bei 180 °C wird die Probe langsam auf –60 °C abgekühlt und vom Reaktionsgemisch wird ein ¹⁹F-NMR-Spektrum in THF aufgenommen.

Das Reaktionsgemisch wird bei –60 °C im Hochvakuum destilliert. Dabei wird das Destillat in einem vorher tarierten Young-Hahnggefäß aufgefangen und gewogen. Die ¹⁹F-NMR-spektroskopische Untersuchung des Destillats zeigt, dass es sich ausschließlich um nicht umgesetztes C₂F₅I handelt. Es werden 4300 mg C₂F₅I erhalten.

Demnach wurden bei dieser Umsetzung nur 4600 mg C₂F₅I umgesetzt.

Bi(C₂F₅)₃ wird durch inerte Filtration vom verbleibenden Rückstand abgetrennt.

Bi(C₂F₅)₃ wird als eine farblose bis leicht gelbliche, extrem luftempfindliche Flüssigkeit erhalten, welche anhand von NMR-Spektren charakterisiert wird.

Die Ausbeute beträgt 2900 mg. Dies entspricht 82 % der Theorie, bezogen auf umgesetztes C₂F₅I.

¹⁹F-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches, vor der Abtrennung von C₂F₅I, gemessen in THF bei RT

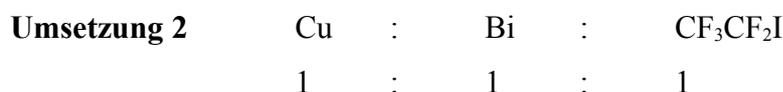
δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-71,3 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 312	23,0	CF ₃ CF ₂ I
-81,6 (s)	-	3,3	CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₃
-82,9 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 284	43,8	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃
-85,4 (s)	-	36,2	CF ₃ CF ₂ I
-100,1 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 328	31,0	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃
-127,7 (s)	-	2,0	CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₃

¹⁹F-NMR-Spektrum des reinen Produktes ohne Lösungsmittel bei RT

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-84,1 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 284	3,0	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃
-98,8 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 329	2,0	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃

¹³C-NMR-Spektrum des reinen Produktes ohne Lösungsmittel bei RT

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
156,1 (t, q)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 332 ² J(¹⁹ F- ¹³ C) = 45	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃
120,3 (q, t)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 282 ² J(¹⁹ F- ¹³ C) = 27	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃



Reaktionsansatz:	4000 mg	(63,0 mmol)	Cu (aktiviert)
	15500 mg	(63,0 mmol)	CF ₃ CF ₂ I
	12700 mg	(60,8 mmol)	Bi

In einem 150 ml Young-Hahngefäß wird Kupfer vorgelegt, Bismut hinzugegeben und das entstehende Gemisch im Vakuum bei 10⁻³ mbar und 80 °C ausgeheizt.

Bei -80 °C wird CF₃CF₂I auf das Reaktionsgemisch kondensiert. Der Ansatz wird langsam auf 180 °C erhitzt und drei Tage bei dieser Temperatur belassen.

Das Reaktionsgemisch wird auf -80 °C abgekühlt und anschließend in ClCF₂CF₂Cl aufgenommen.

Die flüssige Phase wird mittels einer Fritte inert vom Feststoff getrennt und das leicht gelb gefärbte Filtrat bei -60 °C im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es wird eine farblose bis leicht gelbliche, extrem luftempfindliche Flüssigkeit erhalten.

Das Produkt wird anhand von Massen-, ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Spektren sowie elementaranalytisch identifiziert.

Die Ausbeute beträgt 8300 mg. Dies entspricht 70 % der Theorie, bezogen auf eingesetztes C₂F₅I.

^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$, gemessen bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-66,4 (s)	-	<1	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$
-72,0 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 299$	243,5	$\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$
-78,1 (s)	-	3,5	CF_3CFCl_2
-83,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 284$	23,5	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-85,3 (s)	-	11,5	CF_3CFCl_2
-86,2 (s)	-	<1	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$
-98,8 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 328$	15,2	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$

Die im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachteten Signale für CF_3CFCl_2 können auf eine entsprechende Verunreinigung des eingesetzten Kaltron-114 ($\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$) zurückgeführt werden.

Das entsprechende ^{19}F -NMR-Spektrum des eingesetzten Kaltron-114 ($\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$) zeigt ebenfalls eine Verunreinigung mit CF_3CFCl_2 .

^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-72,1	-	<1	$\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$
-83,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 284$	59,0	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-98,8 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 328$	40,0	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$

^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
161,0 (t, q)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 330$ $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 45$	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
123,3 (q, t)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 284$ $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 27$	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$

Da $\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ extrem luftempfindlich ist, wurde die Probe in einem Young-Hahngefäß an die Schleuse des Massenspektrometers angeschlossen und der gesamte Einlassbereich evakuiert. Bevor der Probeneinlass erfolgte, wurde das Young-Hahngefäß auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt.

Massenspektrum von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$

m/z	rel. Intensität %	Zuordnung
566	0,5 bei G = (20)	$[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^+$ (M^+)
497	0,6 bei G = (20)	$[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{CF}_2]^+$
447	100,0	$[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^+$
347	85,1	$\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}^+$
328	13,2	$[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)]^+$
247	15,1	$[\text{BiF}_2]^+$
228	2,2	$[\text{BiF}]^+$
209	72,6	$[\text{Bi}]^+$
135	49,5	$[\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-Cl}]^+$
119	22,1	$[\text{CF}_3\text{CF}_2]^+$
85	79,0	$[\text{CF}_2\text{-Cl}]^+$
69	15,3	$[\text{CF}_3]^+$
50	2,7	$[\text{CF}_2]^+$

Ionisierungsenergie : 15 eV

Alle Versuche den Fluorid-Gehalt von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ elementaranalytisch zu bestimmen, schlugen fehl.

Aufgrund der extremen Luftempfindlichkeit von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ zersetzten sich die unter Argon-Atmosphäre in Gelatinekapseln abgefüllten Proben an der Luft oder explodierten während der Verbrennung der Probe im Gerät.

5.3.5.0. Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ mit Te, Bi, Sb und Sn in Gegenwart von Cu

5.3.5.1. Untersuchung der Reaktionsrückstände

Bei der Untersuchung der Rückstände der Reaktionsansätze aus Kapitel 5.3.3.0. wird neben nicht umgesetztem Kupfer und Bismut ein weiß-graues Pulver erhalten, welches durch Umsetzung mit überschüssiger Ammoniaklösung als Kupfer(I)iodid identifiziert werden konnte.

a) Vorbereitung einer sauerstofffreien Ammoniumcarbonatlösung:

In einem 150 ml Schlenk-Rohr werden 50 ml destilliertes Wasser vorgelegt und 20 Minuten Argon durchgeleitet. Zu dieser Lösung werden 5 g Ammoniumcarbonat hinzugeben und 10 Minuten gerührt.

b) Umsetzung der Ammoniumcarbonatlösung mit dem Reaktionsrückstand:

Die sauerstofffreie Ammoniumcarbonatlösung wird im Argon-Gegenstrom mit dem Reaktionsrückstand im Überschuss zusammengegeben. Hierbei wird keine Farbänderung der Lösung beobachtet. Womöglich bildet sich zunächst der farblose Kupfer(I)tetraamin-Komplex. Erst nach der Einleitung von Luft in die Reaktionslösung schlägt die Farbe der Lösung nach tiefblau um. Die UV-vis-spektroskopische Untersuchung zeigt die Bildung des Kupfer(II)tetraamin-Komplexes.

c) Vorbereitung einer Referenzlösung:

Kupfer(I)iodid wird als wässrige Lösung vorgelegt und mit überschüssiger wässriger Ammoniaklösung umgesetzt. Es bildet sich zunächst der farblose Kupfer(I)tetraamin-Komplex. Dieser wird unter Einwirkung von Luftsauerstoff schnell zum tiefblauen Kupfer(II)tetraamin-Komplex oxidiert. Die entstandene blaue Lösung wird UV-vis-spektroskopisch untersucht.

Der Vergleich mit einem Referenzspektrum einer Kupfer(II)tetraamin-Komplex-Lösung zeigt vollständige Übereinstimmung.

Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen der Feststoffe werden in den Reaktionsrückständen der Antimon- bzw. Tellur-Ansätze die jeweiligen Elementiodide nachgewiesen.

Massenspektrum des Reaktionsansatzes mit Te

m/z	rel. Intensität %	Zuordnung
384	38	$[\text{TeI}_2]^+$
255	2	$[\text{Te}_2]^+$
254	100	$[\text{I}_2]^+$
127	6	$[\text{I}]^+$
18	8	$[\text{H}_2\text{O}]^+$

Ionisierungsenergie : 20 eV

Massenspektrum des Reaktionsansatzes mit Sb

m/z	rel. Intensität %	Zuordnung
502	100	$[\text{SbI}_3]^+$
375	68	$[\text{SbI}_2]^+$
248	36	$[\text{SbI}]^+$
121	6	$[\text{Sb}]^+$
18	1	$[\text{H}_2\text{O}]^+$

Ionisierungsenergie : 20 eV

5.3.5.2. Umsetzung von Cu mit CF₃CF₂I bei 180 °C ohne Lösungsmittel

Reaktionsansatz:

6400 mg	(100,0 mmol)	Cu
12300 mg	(50,0 mmol)	CF ₃ CF ₂ I

Kupferpulver wird vorgelegt, auf -80 °C gekühlt und mit CF₃CF₂I versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei 180 °C 2 Tage gerührt und anschließend in Diethylether aufgenommen. Die farblose Flüssigkeit des Reaktionsgemisches wird durch Tieftemperatur-Destillation vom grauen Niederschlag getrennt und durch Aufnahme eines ¹⁹F-NMR-Spektrums untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum des Rohproduktes in Diethylether

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-68,9 (s)	¹ J (¹⁹ F- ¹³ C) = 314	14,0	ICF ₂ CF ₃
-81,6 (m)	-	3,0	CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₃
-85,2 (t)	¹ J (¹⁹ F- ¹³ C) = 284	21,0	ICF ₂ CF ₃
-127,5 (m)	-	2,0	CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₃

5.3.5.3. Untersuchung des Reaktionsmechanismus von CuI mit E (E = Te, Bi, Sb, Sn)

CuI wird in einem Reagenzglas jeweils mit Te, Bi, Sb und Sn zusammen gegeben und erhitzt. Nach einigen Minuten Reaktionszeit wird an den kälteren Stellen des Reagenzglases das Sublimat der Elementhalogenide der jeweiligen Elemente erhalten. Mit Ausnahme des bei der Umsetzung mit Bismut erhaltenen Sublimats lassen sich diese von der Glaswand ablösen. Die so erhaltenen Sublimate werden massenspektrometrisch untersucht.

Massenspektrum des Reaktionsansatzes Te mit CuI

m/z	rel. Intensität %	Zuordnung
384	40 bei G = (20)	[TeI ₂] ⁺
255	5	[Te ₂] ⁺
254	100	[I ₂] ⁺
127	8	[I] ⁺

Ionisierungsenergie : 20 eV

Massenspektrum des Reaktionsansatzes Sb mit CuI

m/z	rel. Intensität %	Zuordnung
502	100	[SbI ₃] ⁺
375	50	[Sb ₂] ⁺
248	21	[SbI] ⁺
121	7	[Sb] ⁺

Ionisierungsenergie : 20 eV

Massenspektrum des Reaktionsansatzes Sn mit CuI

m/z	rel. Intensität %	Zuordnung
628	63	[SnI ₄] ⁺
501	100	[SnI ₃] ⁺
374	17	[SnI ₂] ⁺
247	50	[SnI] ⁺
254	8	[I ₂] ⁺
127	6	[I] ⁺

Ionisierungsenergie : 20 eV

5.4.0.0. Die Reaktionen von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$

$\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ wurde, wie in Kapitel 5.3.3.0. beschrieben, ohne Einsatz von Lösungsmittel dargestellt. Zur Isolierung des Produktes wurden zwei Methoden eingesetzt:

- $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ wird durch direkte fraktionierte Vakuumdestillation des Reaktionsgemisches als Reinstoff gewonnen.
- Das Reaktionsgemisch wird zunächst in $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ aufgenommen, inert filtriert und einer Vakuumdestillation unterworfen. $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ wird mit geringen Verunreinigungen an $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ erhalten.

Das jeweils erhaltene Produkt wird für weitere Reaktionen eingesetzt.

5.4.1.0. Die Reaktionen von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit Fluoridionen

5.4.1.1. Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit CsF

Umsetzung 1 in THF:

Reaktionsansatz:

200 mg	(1,3 mmol)	CsF
680 mg	(1,2 mmol)	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
5 ml		THF

In einem 50 ml Schlenk-Rohr wird CsF vorgelegt und bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in 5 ml THF suspendiert. $\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ wird langsam zu der auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Suspension getropft. Das Reaktionsgemisch wird erneut auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und etwa eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Jedoch löst sich bei dieser Temperatur CsF nicht. Nachfolgend wird die Lösung ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in THF

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-72,7 (s)	-	<1	$\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$
-81,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 284$	60	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-101,3 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 327$	40	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$

Da im ^{19}F -NMR-Spektrum nur die Signale für $\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ detektiert werden, wird die Probe langsam auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur belassen. ^{19}F -NMR-spektroskopisch werden weiterhin nur die Signale für $\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ beobachtet.

Bei weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur färbt sich die Lösung bräunlich und im ^{19}F -NMR-Spektrum werden ausschließlich die Signale für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert.

Da CsF in THF bei niedrigen Temperaturen sehr schwerlöslich ist, wurde ein nitrilisches Lösungsmittel ausgewählt.

Umsetzung 2 in Propionitril:

Reaktionsansatz:

332 mg	(2,2 mmol)	CsF
1118 mg	(2,0 mmol)	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
5 ml		Propionitril

$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ in Propionitril vorgelegt und mit der äquivalenten Menge CsF umgesetzt. Die Reaktionsprobe wird auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird die Lösung ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

Hierbei werden, wie bei der Reaktion in THF, ebenfalls nur die Resonanzen für $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ beobachtet.

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ab $-30\text{ }^\circ\text{C}$ führt zu einem Farbwechsel der Reaktionslösung von farblos zu dunkelbraun. ^{19}F -NMR-spektroskopisch werden ausschließlich die Signale für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ und $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ detektiert.

5.4.1.2. Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in CH_2Cl_2

Reaktionsansatz:

200 mg	(2,1 mmol)	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$
510 mg	(0,9 mmol)	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
3 ml		CH_2Cl_2

In einem 10 ml NMR-Röhrchen wird $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ vorgelegt und bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Die Probe wird auf $-120\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ zugetropft.

Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in CH_2Cl_2 bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-78,7 (s)	-	3,0	A
-85,7 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282$	20,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-125,6 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 245$	2,0	A
-138,5 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	13,5	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$

(A = Die Signale können nicht zugeordnet werden.)

Die Probe wird erneut mit etwas $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ versetzt, bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Stunde gerührt und nochmals ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum nach der erneuten Zugabe von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ in CH_2Cl_2 bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-78,3 (s)	-	11,0	A
-82,3 (s)	-	-	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{F}$
-85,8 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282$	69,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-96,0 (s)	-	3,0	A
-104,3 (s)	-	5,0	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{F}$
-124,8 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 245$	7,0	A
-138,7 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	43,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$

(A = Die Signale können nicht zugeordnet werden.)

Nach 5 Tagen Lagerung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Probe erneut ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum nach 5 Tagen Lagerung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, gemessen bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-78,4 (s)	-	3,0	A
-82,3 (s)	-	-	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_{3-n}\text{F}_n$
-85,8 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282$	14,5	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-106,7 (s)	-	0,6	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_{3-n}\text{F}_n$
-125,0 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 245$	1,9	A
-138,5 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	9,5	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$

(A = Die Signale können nicht zugeordnet werden.)

5.4.1.3. Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in THF

Reaktionsansatz:

230 mg	(2,5 mmol)	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$
490 mg	(0,9 mmol)	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
5 ml		THF

In einem 50 ml Schlenk-Rohr wird $\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ in THF vorgelegt und bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur eine Stunde gerührt. Während der Reaktion ist die Lösung etwas trüb, jedoch fällt kein Niederschlag aus. Die Lösung wird ^{19}F - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in THF

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-82,7 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 283$	3,0	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-103,1 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 327$	2,0	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in THF

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-81,0 (s)	-	*	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{F}_2$
-81,3 (s)	-	*	$[\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{F}]^-$
-81,4 (s)	-	*	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{F}$
-85,9 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282$	6,8	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-104,9 (s)	-	3,0	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{F}$
-108,0 (s)	-	25,9	$[\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{F}]^-$
-113,0 (s)	-	1,0	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{F}_2$
-139,5 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	4,3	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$

* = Die Signale überlagern.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in THF

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
165,2 (s)	-	$[\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{F}]^-$
124,1 (s)	-	$[\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{F}]^-$
67,3 (t)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 145$	$\alpha\text{-CH}_2\text{-THF}$
54,3 (q)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 144$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$
25,5 (t)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 132$	$\beta\text{-CH}_2\text{-THF}$

Die Probe wird im Stickstoffgegenstrom langsam auf Raumtemperatur erwärmt und erneut ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei RT in THF

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-81,0 (s)	-	*	Bi(CF ₂ CF ₃)F ₂
-81,8 (s)	-	*	Bi(CF ₂ CF ₃) ₂ F
-81,8 (s)	-	*	[Bi(CF ₂ CF ₃) ₃ F] ⁻
-85,9 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 282	28,9	CF ₃ CF ₂ H
-105,8 (s)	-	45,8	Bi(CF ₂ CF ₃) ₂ F
-110,0 (s)	-	2,0	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃ F ⁻
-112,3 (s)	-	7,0	Bi(CF ₂ CF ₃)F ₂
-139,5 (d)	² J(¹⁹ F- ¹ H) = 51	22,4	CF ₃ CF ₂ H

* = Die Signale überlagern.

5.4.2.0. Umsetzung von Bi(C₂F₅)₃ mit XeF₂

5.4.2.1. Umsetzung von Bi(C₂F₅)₃ mit XeF₂ in C₂H₅CN

Reaktionsansatz:

80 mg	(0,5 mmol)	XeF ₂
310 mg	(0,6 mmol)	Bi(C ₂ F ₅) ₃
3 ml		C ₂ H ₅ CN

XeF₂ wird in 3 ml Propionitril gelöst. Bei -80 °C wird Bi(C₂F₅)₃ zugetropft und in einem Temperaturbereich von -70 bis -45 °C eine Stunde gerührt. Von der Reaktionslösung wird ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen.

¹⁹F-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in C₂H₅CN, gemessen bei -50 °C

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-71,0 (s)	-	13,5	ClCF ₂ CF ₂ Cl
-74,1 (s)	-	2,1	A
-79,3 (s)	-	3,5	A
-81,9 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 284	300	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃
-85,3 (s)	-	1,6	CF ₃ CF ₂ H
-86,9 (s)	-	1,2	A
-89,9 (s)	-	0,3	CF ₃ ⁻ CF ₃
-93,9 (s)	-	0,8	A
-94,9 (s)	-	1,2	A
-99,3 (s)	-	0,6	A
-101,5 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 326	189	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃
-116,3 (s)	-	0,6	A
-120,3 (s)	-	2,4	A
-126,0 (s)	-	1,2	A
-139 (d)	-	1,1	CF ₃ CF ₂ H
-177,9 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹²⁹ Xe) = 5589	11,3	XeF ₂

A = (Signale können nicht zugeordnet werden.)

Bei der langsamen Erwärmung der Probe auf Raumtemperatur konnte eine Gasentwicklung, wahrscheinlich elementares Xenon, beobachtet werden. Die Probe wurde erneut ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden hauptsächlich die Signale für $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ neben $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert.

5.4.2.2. Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit XeF_2 in SO_2F_2

Reaktionsansatz:

100 mg	(0,6 mmol)	XeF_2
330 mg	(0,6 mmol)	$\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
	Katalytisch	$\text{CsF}/[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$
2 ml		SO_2F_2

In einem 10 mm Young-Hahn-NMR-Röhrchen wird XeF_2 vorgelegt und bei -90 °C SO_2F_2 aufkondensiert. Die Suspension wird auf -120 °C gekühlt. $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ wird langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch bei -78 °C gerührt. Nach 10 Minuten wird eine katalytische Menge trockenes Tetramethylammoniumfluorid zugegeben, dabei erfolgt eine Gelbfärbung der Lösung. Die Probe wird 3 Stunden bei -78 °C gerührt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

Aufgrund des niedrigen Siedepunktes von SO_2F_2 ($-49,7\text{ °C}$) wurde auf eine weitere Temperaturerhöhung verzichtet.

^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ in SO_2F_2 bei -80 °C

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
32,9 (s)	-	-	SO_2F_2
-72,1 (s)	-	<1	$\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$
-83,8 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 284$	3,0	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-100,7 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 326$	2,0	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$

^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in SO_2F_2 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
32,9 (s)	-	67,0	SO_2F_2
-72,1 (s)	-	2,0	$\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$
-83,8 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 284$	18,0	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-100,7 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 328$	12,0	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-180,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{129}\text{Xe}) = 5589$	0,6	XeF_2
-182,2 (b)	-	0,2	HF

Neben diesen Signalen werden eine Vielzahl weiterer intensitätsschwacher Signale im Bereich von $\delta -65$ ppm bis $\delta -130$ ppm beobachtet, welche nicht zugeordnet werden können.

^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionsprobe in SO_2F_2 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
158,7 (q, t)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282$ $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 27$	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
121,6 (t, q)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 332$ $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 45$	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
54,1 (q)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 142$	$[(\text{CH}_3)_4]\text{F}$

^{129}Xe -NMR-Spektrum der Reaktionsprobe in SO_2F_2 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
46,4 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{129}\text{Xe}) = 5630$	XeF_2

5.4.3.0. Reaktion von $\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ mit $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ in Gegenwart von Fluoridionen

5.4.3.1. Reaktion von $\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ mit $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ im Gegenwart von CsF

Reaktionsansatz:

400 mg	(2,6 mmol)	CsF
1100 mg	(6,5 mmol)	$\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$
1500 mg	(2,6 mmol)	$\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
5 ml		Propionitril

In einem 20 ml Schlenk-Rohr wird Pentafluorpyridin in Propionitril vorgelegt. $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ wird unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wird CsF zugesetzt und die Probe zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei färbt sich die Lösung gelbbraun. Die Probe wird durch Aufnahme eines ^{19}F -NMR-Spektrums untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsansatzes vor der Zugabe von CsF in Propionitril bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-74,4 (s)	-	1,0	?
-81,9 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 284$	12,6	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-88,9 (m)	-	31,5	2,6- $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$
-100,1 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 326$	8,3	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-134,0 (m)	-	16,0	4- $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$
-161,9 (m)	-	30,6	3,5- $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$

^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsansatzes bei RT nach der Zugabe von CsF

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-74,4 (s)	-	0,2	?
-85,1 (m)	-	30,0	<u>4</u> - $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-C}_5\text{F}_4\text{N}$
-85,2 (m)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282$	16,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-85,7 (m)	-	*	<u>2,6</u> - $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-C}_5\text{F}_4\text{N}$
-88,9 (m)	-	*	<u>2,6</u> - $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$
-112,2 (t)	$^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 29$	20,0	<u>4</u> - $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-C}_5\text{F}_4\text{N}$
-134,0 (m)	-	107,0	<u>4</u> - $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$
-139,6 (m)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	16,2	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-140,4 (br, m)	-	28,0	<u>3,5</u> - $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-C}_5\text{F}_4\text{N}$
-161,9 (m)	-	212,0	<u>3,5</u> - $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$

* = Die Signale überlagern.

5.4.3.2. Reaktion von $\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ mit $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ im Gegenwart von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$

Reaktionsansatz:

200 mg	(2,2 mmol)	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$
1100 mg	(6,5 mmol)	$\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$
1400 mg	(2,4 mmol)	$\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
5 ml		Propionitril

$\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ wird in Propionitril vorgelegt, $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ zugetropft und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ als Feststoff zugesetzt. Die Probe wird zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei färbt sich die Lösung gelbbraun. Die Lösung wird zunächst ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht, dann

wird die Reaktionslösung zur Isolierung in Eiswasser gegeben und mehrmals mit kaltem Wasser gereinigt. Es bleibt eine rotbraune zähe Flüssigkeit übrig, die durch Aufnahme eines ^{19}F -NMR-Spektrums untersucht wird.

Das aufgenommene ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt Übereinstimmung mit den Daten im Kapitel 5.4.3.1.

^{19}F -NMR-Spektrum des Ansatzes bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-87,5 (m)	$^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 286$	6,0	<u>4</u> -CF ₃ CF ₂ -C ₅ F ₄ N
-90 (s)	-	*	<u>2,6</u> -CF ₃ CF ₂ -C ₅ F ₄ N
-90 (s)	-	*	<u>2,6</u> -C ₅ F ₅ N
-114,3 (t)	$^4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 29$	4,0	<u>4</u> -CF ₃ CF ₂ -C ₅ F ₄ N
-136,1 (m)	-	17,0	<u>4</u> -C ₅ F ₅ N
-141,2 (m, br)	-	4,0	<u>3,5</u> -CF ₃ CF ₂ -C ₅ F ₄ N
-164 (m)	-	34,0	<u>3,5</u> -C ₅ F ₅ N

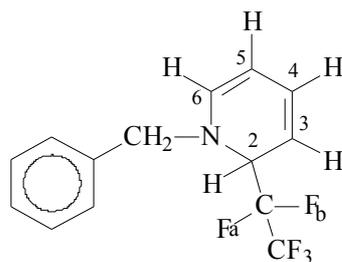
* = Die Signale überlagern.

5.4.4.0. Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ in Pyridin

Reaktionsansatz:

36 mg	(0,3 mmol)	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Cl}$
150 mg	(0,3 mmol)	$\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
10 ml		Pyridin

In einem 50 ml Schlenk-Rohr wird Pyridin vorgelegt und $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ zugetropft. Das entstehende Gemisch wird zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei nimmt die Lösung eine hellgelbe Färbung an. Nach ^{19}F -NMR-spektroskopischer Kontrolle wird die Lösung mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ versetzt und 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbt sich hierbei dunkelbraun und nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden fällt ein weißer Niederschlag von BiCl_3 aus. Die dunkelbraune Lösung wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch vermessen.



Schema 7: Mögliche Struktur von $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

¹⁹F-NMR-Spektrum von Bi(C₂F₅)₃ in Pyridin bei RT

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-81,7 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C)= 284	3,0	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃
-101,2 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C)= 328	2,0	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei RT

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-81,4 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 288	60,0	CF ₃ -CF _a F _b -C ₅ H ₅ N-CH ₂ C ₆ H ₅
-86 (s)	-	1<	CF ₃ -CF ₂ H
-123,5 (d)	³ J(¹⁹ F _a - ¹ H) = 8	19,0	CF ₃ - CF _a F _b -C ₅ H ₅ N-CH ₂ C ₆ H ₅
-126,4 (d)	³ J(¹⁹ F _b - ¹ H) = 15 ² J(¹⁹ F _b - ¹⁹ F _a) = 272	20,0	CF ₃ -CF _a F _b -C ₅ H ₅ N-CH ₂ C ₆ H ₅
-138,8 (d)	² J(¹⁹ F- ¹ H) = 51	1<	CF ₃ - CF ₂ H

5.4.5.0. Umsetzung von Bi(C₂F₅)₃ mit AgF

Reaktionsansatz:

250 mg	(2,0 mmol)	AgF
1100 mg	(2,0 mmol)	Bi(C ₂ F ₅) ₃
5 ml		C ₂ H ₅ CN

In Propionitril wurde Bi(C₂F₅)₃ bei Raumtemperatur vorgelegt und mit Silberfluorid umgesetzt. Nach der Zugabe von AgF tritt eine Farbänderung der Lösung von farblos nach gelb auf. Die Probe wird bei dieser Temperatur eine Stunde gerührt und anschließend ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C₂H₅CN bei RT

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-75,2 (s)	-	1<	?-
-81,2 (s)	-	1,5	Bi(CF ₂ CF ₃) ₂ F
-82,1 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C)= 284	48,0	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃
-82,7 (s)	-	4,5	Bi(CF ₂ CF ₃)F ₂
-86,0 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C)= 282	15,3	CF ₃ CF ₂ H
-100,2 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C)= 329	32,0	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃
-104,9 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C)= 325	1,0	Bi(CF ₂ CF ₃) ₂ F
-106,4 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C)= 325	3,0	Bi(CF ₂ CF ₃)F ₂
-139,4 (d)	² J(¹⁹ F- ¹ H) = 51	9,0	CF ₃ CF ₂ H

Da im ^{19}F -NMR-Spektrum keine Resonanzsignale für die Verbindungen AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ zu detektieren sind, wurde die Probe mit weiteren 440 mg (3,5 mmol) AgF umgesetzt. Nach etwa einer Stunde Reaktionszeit wird die Lösung erneut ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach der erneuten AgF Zugabe

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-75,2 (s)	-	1,0	A
-81,0 (s)	-	7,4	A
-82,0 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})= 284$	60,0	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-82,5 (s)	-	1,5	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{F}_2$
-84,5 (s)	-	21,0	$[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-84,9 (s)	-	5,8	$\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)$
-86,0 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})= 282$	2,1	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-100,2 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})= 329$	40,0	$\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-106,4 (s)	-	1,0	$[\text{Bi}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{F}_2]$
-108 (d)	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 60$	3,0	$\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)$
-112,7 (d)	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 48$	14,0	$[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-139,5 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	1,2	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$

(A = Die Signale können nicht zugeordnet werden.)

5.4.6.0. Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit AgNO_3

Reaktionsansatz:

200 mg	(1,9 mmol)	AgNO_3
640 mg	(1,1 mmol)	$\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
5 ml		$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

$\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ wird in Propionitril bei Raumtemperatur vorgelegt und mit Silbernitrat umgesetzt. Nach der Zugabe von AgNO_3 tritt eine Trübung der Lösung auf. Die Probe wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Während der Reaktionszeit färbt sich die Reaktionslösung dunkelbraun.

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C₂H₅CN bei RT

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-75,0 (s)	-	3,2	?
-81,4 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C)= 284	18,5	Bi(CF ₂ CF ₃) ₂ NO ₃
-82,0 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C)= 284	21,5	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃
-86,0 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C)= 282	7,1	CF ₃ CF ₂ H
-100,2 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C)= 329	15,0	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃
-104,6 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C)= 328	13,3	Bi(CF ₂ CF ₃) ₂ NO ₃
-139,6 (d)	² J(¹⁹ F- ¹ H) = 51	5,0	CF ₃ CF ₂ H

5.4.7.0. Die Umsetzung von Bi(C₂F₅)₃ mit [(CH₃)₄N]⁺[I(C₂F₅)₂]⁻

Reaktionsansatz:

100 mg	(1,0 mmol)	[(CH ₃) ₄ N]F
450 mg	(2,3 mmol)	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
290 mg	(1,1 mmol)	CF ₃ CF ₂ I
550 mg	(1,0 mmol)	Bi(C ₂ F ₅) ₃
3 ml		THF

Reaktionstemperatur: -70 bis -55 °C

In einem 8 mm NMR-Röhrchen wird [(CH₃)₄N][I(C₂F₅)₂] in 3 ml THF bei -80 °C, wie in Kapitel 5.2.5.0. beschrieben, dargestellt und mit Bi(C₂F₅)₃ bei -70 °C umgesetzt.

Die Probe wird zunächst bei -70 °C und dann bei -55 °C eine Stunde gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei -55 °C in THF, gemessen bei -70 °C

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-73,4 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 312	2,0	CF ₃ CF ₂ I
-81,9 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 283	26,0	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-82,4 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 285	15,0	[I(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-82,6 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 284	8,0	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃
-84,7 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 283	3,0	CF ₃ CF ₂ I
-86,1 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 282	3,0	CF ₃ CF ₂ H
-103,4 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 326	12,0	Bi(CF ₂ CF ₃) ₃
-111,4 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 341	10,0	[I(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻
-132,1 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 270	16,0	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-139,6 (d)	² J(¹⁹ F- ¹ H) = 51	2,0	CF ₃ CF ₂ H
-156,9 (m)	¹ J(²⁹ Si- ¹⁹ F) = 273	3,0	(CH ₃) ₃ SiF

5.5.0.0. Alternative Methoden zur Darstellung von $\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$

5.5.1.0. Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von $\text{AgF}/(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit Sb

Reaktionsansatz:

2200 mg	(17,3 mmol)	AgF
3500 mg	(18,2 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
690 mg	(5,6 mmol)	Sb
10 ml		CH_3CN

In einem 50 ml Schlenk-Rohr wird AgF in Acetonitril bei Raumtemperatur vorgelegt und mit einer äquimolaren Menge $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich auf etwa 40 °C. Die Bildung von AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ wird anhand eines ^{19}F -NMR-Spektrums geprüft.

Nach der Zugabe von Antimon wird die Probe zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Lösung ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

Hierbei werden die Bildung Teil pentafluorethyl substituierter Antimon-Verbindungen neben $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ beobachtet.

Der Ansatz wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt, in einer Soxhlet-Apparatur mit CH_2Cl_2 extrahiert und fraktioniert destilliert. $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ ist eine farblose Flüssigkeit, die sich bei Kontakt mit Luft unter Rauchbildung zersetzt.

Die Ausbeute beträgt 1,3 g (49 %, bezogen auf Antimon).

Siedepunkt: 113 °C

^{19}F -NMR-Spektrum des Zwischen-Produktes ohne Sb in CH_3CN bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-84,3 (s)	-	*	$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$
-84,4 (s)	-	*	$\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)$
-86,3 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282,$	3,2	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-109,0 (d)	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 61$	8,2	$\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)$
-112,4 (d)	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 51$	19,4	$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$
-139,4 (d)	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 52$	2,1	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-157,3 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 272$	11,5	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

* = Die Signale überlagern.

¹⁹F-NMR-Spektrum des Reaktionslösung nach 2 Stunden Reaktionszeit in CH₃CN bei RT

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-80,4 (s)	-	[Sb(CF ₂ CF ₃) ⁺⁺
-81,4 (s)	-	[Sb(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁺
-81,9 (s)	-	(CH ₃)Si(CF ₂ CF ₃)
-82,1 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 285	Sb(CF ₂ CF ₃) ₃
-84,4 (s)	-	Ag[Ag(CF ₂ CF ₃) ₂]
-84,6 (s)	-	AgCF ₂ CF ₃
-85,8 (s)	-	CF ₃ CF ₂ H
-105,3 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 315	Sb(CF ₂ CF ₃) ₃
-109,3 (d)	² J(¹⁰⁹ Ag- ¹⁹ F) = 60	AgCF ₂ CF ₃
-114,6 (s)	-	[Sb(CF ₂ CF ₃) ₂] ⁺
-112,6 (d)	² J(¹⁰⁹ Ag- ¹⁹ F) = 50	Ag[Ag(CF ₂ CF ₃) ₂]
-121,5 (s)	-	[Sb(CF ₂ CF ₃) ⁺⁺
-131,9 (s)	-	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-139,5 (d)	² J(¹⁹ F- ¹ H) = 51	CF ₃ CF ₂ H
-156,7 (m)	¹ J(²⁹ Si- ¹⁹ F) = 272	(CH ₃) ₃ SiF

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung mit Sb nach zwei Tagen Reaktionszeit in CH₃CN

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-82,3 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 285	Sb(CF ₂ CF ₃) ₃
-84,3 (s)	³ J(¹⁰⁹ Ag- ¹⁹ F) = 7	Ag[Ag(CF ₂ CF ₃) ₂]
-84,6 (s)	-	Ag(CF ₂ CF ₃)
-86,3 (s)	² J(¹⁹ F- ¹ H) = 52	CF ₃ CF ₂ H
-105,4 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 314	Sb(CF ₂ CF ₃) ₃
-109,2 (d)	² J(¹⁰⁹ Ag- ¹⁹ F) = 60	Ag(CF ₂ CF ₃)
-112,6 (d)	² J(¹⁰⁹ Ag- ¹⁹ F) = 50	Ag[Ag(CF ₂ CF ₃) ₂]
-139,4 (d)	² J(¹⁹ F- ¹ H) = 52	CF ₃ CF ₂ H
-157,3 (m)	¹ J(²⁹ Si- ¹⁹ F) = 272	(CH ₃) ₃ SiF

¹⁹F-NMR-Spektrum des Produktes nach der Isolierung, gemessen bei -50 °C.

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-82,0 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 285	3,0	Sb(CF ₂ CF ₃) ₃
-106,6 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 316	2,0	Sb(CF ₂ CF ₃) ₃

¹³C-NMR-Spektrum des Produktes nach der Isolierung bei RT

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
127,9 (t, q)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 317 ² J(¹⁹ F- ¹³ C) = 45	Sb(CF ₂ CF ₃) ₃
120, (q, t)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 284 ² J(¹⁹ F- ¹³ C) = 29	Sb(CF ₂ CF ₃) ₃

Als Lösungsmittel können C₂H₅CN, CH₃CN oder DMF eingesetzt werden.

5.5.2.0. Darstellung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung von $\text{AgF}/(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SbCl_3

Reaktionsansatz:

3100 mg	(24,4 mmol)	AgF
4900 mg	(25,5 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
1600 mg	(7,0 mmol)	SbCl_3
10 ml		CH_3CN

AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ wird in Acetonitril bei Raumtemperatur vorgelegt und mit SbCl_3 versetzt. Nach der Zugabe von Antimonchlorid wird die Probe zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, in einer Soxhlet-Apparatur mit CH_2Cl_2 extrahiert und fraktioniert destilliert. (Siedepunkt $113\text{ }^\circ\text{C}$)

Die Ausbeute beträgt 1,9 g (57 %, bez. auf SbCl_3).

^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionslösung nach 2 Stunden Reaktionszeit in CH_3CN bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-80,2 (s)	-	*	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{Cl}_2$
-81,4 (s)	-	*	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}$
-81,8 (s)	-	*	$(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CF}_2\text{CF}_3)$
-82,1 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 285$	*	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-84,3 (s)	-	6,8	$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$
-84,6 (s)	-	4,5	AgCF_2CF_3
-85,7 (s)	-	8,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-105,2 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 313$	8,0	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-109,2 (d)	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 60$	3,1	AgCF_2CF_3
-110,6 (s)	-	1,3	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}$
-112,6 (d)	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 49$	5,0	$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$
-115,5 (s)	-	9,0	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{Cl}_2$
-131,9 (s)	-	3,2	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-139,0 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 52$	5,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-157,0 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 272$	10,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

* = Die Signale überlagern.

^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionslösung nach 24 Stunden Reaktionszeit in CH_3CN bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-82,1 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 285$	29,0	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-86,3 (s)	-	18,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-84,3 (s)	-	*	$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$
-84,6 (s)	-	*	AgCF_2CF_3
-105,4 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 314$	19,0	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-109,2 (d)	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 59$	5,5	AgCF_2CF_3
-112,6 (d)	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 48$	11,0	$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$
-139,2 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 52$	12,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-157,3 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 272$	23,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

* = Die Signale überlagern.

^{19}F -NMR-Spektrum des isolierten Produktes bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-84,2 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 284$	3,0	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-105,7 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 315$	2,0	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$

Als Lösungsmittel können sowohl Nitrile als auch DMF eingesetzt werden.

5.5.3.0. Darstellung von $\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SbF_3 in DMF

Reaktionsansatz:

360 mg	(2,0 mmol)	SbF_3
1300 mg	(6,7 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
10 ml		DMF

In einem 50 ml Schlenk-Rohr wird SbF_3 vorgelegt, bei 10^{-3} mbar von letzten Feuchtigkeitsspuren befreit und anschließend bei RT in 10 ml DMF gelöst. Von der Lösung wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen (δ_{F} -83 ppm). Anschließend wird bei Raumtemperatur $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ zugetropft und das Reaktionsgemisch wird nach zwei Stunden Reaktionszeit ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

Temperaturbereich von 130 bis 160 °C drei Tage gerührt. Nach Beendigung der Reaktion zeigt sich im oberen Teil des Reaktionsgefäßes ein roter Feststoff, der massenspektrometrisch eindeutig als Antimon(III)iodid identifiziert werden konnte.

Die Feststoffe werden aus dem Gemisch durch Filtration über eine Fritte unter inerten Bedingungen abgetrennt.

Als Filtrat wird eine gelbe Flüssigkeit erhalten, welche bei –60 °C einer Vakuum-Destillation unterworfen wird. Das Destillat wird in einem tarierten Young-Hahngefäß aufgefangen, gewogen (4300 mg) und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch als C₂F₅I identifiziert.

Demnach haben 7700 mg C₂F₅I mit Antimon reagiert.

Der Destillationsrückstand wird bei Normaldruck destilliert. Es wird bei 113 °C eine leicht gelbe Lösung erhalten, die ¹⁹F- und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht wird.

Die bei der oben beschriebenen Filtration abgetrennten Feststoffe bilden ein weiß-graues Pulver mit rot-orangen Beimengungen, welche aus nicht umgesetztem Antimon und Kupfer sowie Antimon(III)iodid und Kupfer(I)iodid, welche eindeutig identifiziert werden konnten, besteht. Kupfer(I)iodid wurde als Kupfertetraamin-Komplex nachgewiesen.

Die Ausbeute beträgt: 3,4 g (68 %, bez. auf umgesetztes C₂F₅I)

Der Siedepunkt des dargestellten Sb(CF₂CF₃)₃ beträgt 113 °C (Literaturwert [44]:114 °C).

Im ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Spektrum werden nur die Signale für Sb(CF₂CF₃)₃ detektiert.

¹⁹F-NMR-Spektrum von Sb(CF₂CF₃)₃ ohne Lösungsmittel

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-83,9 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 284	40,1	Sb(CF ₂ <u>C</u> F ₃) ₃
-105,5 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 316	59,8	Sb(C <u>F</u> ₂ CF ₃) ₃

¹³C-NMR-Spektrum von Sb(CF₂CF₃)₃ ohne Lösungsmittel

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
123,2 (t, q)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 316 ² J(¹⁹ F- ¹³ C) = 45	Sb(C <u>F</u> ₂ CF ₃) ₃
117,8 (q, t)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 284 ² J(¹⁹ F- ¹³ C) = 29	Sb(CF ₂ <u>C</u> F ₃) ₃

Umsetzung 2 Cu : Sb : CF₃CF₂I
 1,0 : 2,5 : 1,0

Reaktionsansatz: 3500 mg (55,0 mmol) Cu (aktiviert)
 14000 mg (57,0 mmol) CF₃CF₂I
 16300 mg (134,0 mmol) Sb (Pulver)

Reaktionstemperatur: 130 °C

Das Reaktionsgemisch wird bei 130 °C drei Tage gerührt. Nach Beendigung der Reaktion ist, neben einer flüssigen Phase und Antimon und Kupfer, ein rot-oranger Feststoff sichtbar, welcher im Massenspektrum als SbI₃ identifiziert werden konnte. Die festen Rückstände werden mittels einer Fritte inert abfiltriert.

Nach Tieftemperatur-Destillation der flüssigen Phase werden 7,6 g des eingesetzten C₂F₅I wiedergewonnen. Demnach haben 6,4 g C₂F₅I mit Antimon reagiert.

Die Reaktionslösung wird einer fraktionierten Destillation unterworfen. Sb(C₂F₅)₃ wird bei 114 °C als farblose Flüssigkeit erhalten.

Die Ausbeute beträgt 2,9 g (59 %, bez. auf umgesetztes C₂F₅I).

5.5.5.0. Die Umsetzung von Sb(C₂F₅)₃ mit [(CH₃)₄N]F

Reaktionsansatz:

82 mg (0,9 mmol) [(CH₃)₄N]F
 420 mg (0,9 mmol) Sb(CF₂CF₃)₃
 4 ml Glyme

Reaktionstemperatur: -70 bis -40 °C

In einem 10 mm NMR-Röhrchen wird [(CH₃)₄N]F vorgelegt, bei 10⁻³ mbar und 50 °C von letzten Feuchtigkeitsspuren befreit und anschließend bei -70 °C in Glyme suspendiert. Die Suspension wird auf -120 °C gekühlt und Sb(CF₂CF₃)₃ wird langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf -70 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird zunächst eine Stunde gerührt, dann langsam auf -50 °C erwärmt und die Reaktionslösung eine weitere Stunde bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird die leicht gelbliche Lösung ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in Glyme bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$, gemessen bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Integral	Zuordnung
-81,4 (s)	*	$[\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{F}]^-$
-81,9 (s)	*	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{F}$
-85,8 (s)	0,8	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-87,5 (s)	3,9	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
-112,5 (s, br)	34,0	$[\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{F}]^-$
-118,3 (s)	2,6	$\text{Sb}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{F}$
-128,9 (s)	2,7	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
-139,5 (d)	0,6	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$

* = Die Signale überlagern.

5.6.0.0. Versuche zur Darstellung von SnC_2F_5 -Derivaten

5.6.1.0. Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von AgC_2F_5 mit elementarem Zinn

Umsetzung in DMF:

Reaktionsansatz:

870 mg	(6,8 mmol)	AgF
1500 mg	(7,8 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
180 mg	(1,5 mmol)	Sn
5 ml		DMF

AgF wird in DMF bei Raumtemperatur vorgelegt und mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch auf die Bildung von AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ geprüft und mit Zinnpulver versetzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde die leicht gelbe Lösung anhand eines ^{19}F -NMR-Spektrums untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in DMF bei RT, gemessen bei 0 °C

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-67,9 (d)	-	1,0	A
-81,3 (s)	-	0,7	A
-82,1 (s)	-	*	$[\text{Ag}\{\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\}_2]^-$
-82,8 (s)	-	*	$[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]^-$
-85,6 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 281$	0,8	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-117,2 (s)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 116$	9,3	$[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]^-$
-120,5 (s)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 125$	2,6	$[\text{Ag}\{\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\}_2]^-$
-126,5 (d)	-	0,3	A
-139,7 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	0,5	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$

* = Die Signale überlagern. ; (A = Die Signale können nicht zugeordnet werden.)

^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei RT:

δ [ppm] (Multiplizität)	Zuordnung
-49,3 (s, br)	“ $\text{Ag}[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ ”

Umsetzung in Propionitril:

Reaktionsansatz:

990 mg	(7,8 mmol)	AgF
1510 mg	(7,8 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
230 mg	(1,9 mmol)	Sn

Die Darstellung von AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ in Propionitril wird entsprechend der Umsetzung in DMF durchgeführt. Die Bildung von AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch kontrolliert. Die Lösung wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit Zinnpulver versetzt. Der Reaktionsansatz wird zunächst eine Stunde bei Raumtemperatur, anschließend 10 Minuten bei etwa 80 °C gerührt und dann ^{19}F -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-81,6 (s)	-	*	$\text{Ag}[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$
-81,4 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 283$	*	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-82,4 (s)	-	*	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{Sn-Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-115,7 (s)	-	*	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{Sn-Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$
-117,4 (s)	-	*	$\text{Ag}[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$
-130,9 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 271$	8,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-156,8 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 273$	6,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

* = Die Signale überlagern.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden eine Reihe von Resonanzen im Bereich von δ 114 ppm bis δ 136 ppm für zinnhaltige Verbindungen detektiert, welche zumeist wegen Überlagerung der Signale nicht einzeln identifiziert werden können.

Bei δ_{CF_2} 131,5 ppm wird eine Signalgruppe mit einer $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten von 306 Hz detektiert, welche als Aufspaltungsmuster ein Triplet von Quartetts aufweist. Die $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante beträgt 43,7 Hz.

$^{119}\text{Sn}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei RT:

δ [ppm] (Multiplizität)	Integral	Zuordnung
-49,4 (s, br)	66,5	$\text{Ag}[\underline{\text{Sn}}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$
-131,4 (s)	33,5	$(\text{C}_2\text{F}_5)_3\underline{\text{Sn-Sn}}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$

Als Lösungsmittel können $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, CH_3CN oder DMF eingesetzt werden.

5.6.2.0. Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von AgF und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnX_4 (X = Cl, I)

5.6.2.1. Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von AgF und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnCl_4

Reaktionsansatz:

630 mg	(5,0 mmol)	AgF
1050 mg	(5,5 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
300 mg	(1,1 mmol)	SnCl_4
7 ml		$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

AgF wird in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ bei Raumtemperatur vorgelegt und mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ im Verhältnis von etwa 1 : 1 umgesetzt. Die Probe wird 30 Minuten gerührt und die Bildung von AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ ^{19}F -NMR-spektroskopisch bestätigt.

Zu dieser leicht gelblichen Lösung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ SnCl_4 zugetropft und der Ansatz auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Es wird 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und anschließend von der Reaktionslösung ein ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-Spektrum bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-79,4 (s)	-	3,1	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{Cl}_3$
-83,8 (s)	-	54,9	$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]/\text{AgCF}_2\text{CF}_3$
-108,8 (s)	-	6,5	AgCF_2CF_3
-112,3 (d)	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 48$	29,2	$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$
-118,5 (s)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 743$ $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{117}\text{Sn}) = 706$	2,0	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{Cl}_3$
-156,6 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 274$	0,8	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

$^{119}\text{Sn}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Zuordnung
-570 (s)	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_3$

^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-570 (t)	$^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 744$	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_3$

Ein weiteres ^{119}Sn -NMR-Spektrum wird bei $-3\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen.

^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei $-3\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-483 (qi)	$^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 671$	10,0	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$
-570 (t)	$^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 743$	90,0	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_3$

Das Reaktionsgemisch wird auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und nach etwa 15 Minuten Reaktionszeit erneut ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch untersucht. Ein Farbwechsel wird dabei nicht beobachtet.

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei 0 °C in C₂H₅CN

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-79,7 (s)	-	*	Sn(CF ₂ CF ₃)Cl ₃
-79,8 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 285	*	Sn(CF ₂ CF ₃) ₂ Cl ₂
-84,4 (s)	-	28,0	Ag[Ag(CF ₂ CF ₃) ₂]/AgCF ₂ CF ₃
-109,2 (s)	-	4,9	AgCF ₂ CF ₃
-112,6 (d)	² J(¹⁰⁹ Ag- ¹⁹ F) = 48	14,5	Ag[Ag(CF ₂ CF ₃) ₂]
-117,4 (s)	² J(¹⁹ F- ¹¹⁹ Sn) = 673 ² J(¹⁹ F- ¹¹⁷ Sn) = 643	15,0	Sn(CF ₂ CF ₃) ₂ Cl ₂
-118,3 (s)	² J(¹⁹ F- ¹¹⁹ Sn) = 743 ² J(¹⁹ F- ¹¹⁷ Sn) = 706	4,0	Sn(CF ₂ CF ₃)Cl ₃
-157,3 (m)	¹ J(²⁹ Si- ¹⁹ F) = 274	3,6	(CH ₃) ₃ SiF

* = Die Signale überlagern.

¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei 0 °C in C₂H₅CN

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-483 (qi)	² J(¹¹⁹ Sn- ¹⁹ F) = 672	78,0	Sn(C ₂ F ₅) ₂ Cl ₂
-570 (t)	² J(¹¹⁹ Sn- ¹⁹ F) = 744	22,0	Sn(C ₂ F ₅)Cl ₃

Das leicht gelb gefärbte Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach etwa 15 Minuten Reaktionszeit ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei RT in C₂H₅CN

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-79,3 (s)	-	*	Sn(CF ₂ CF ₃)Cl ₃
-79,8 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 286	*	Sn(CF ₂ CF ₃) ₂ Cl ₂
-84,4 (s)	-	19,0	Ag[Ag(CF ₂ CF ₃) ₂]/AgCF ₂ CF ₃
-109,2 (s)	-	3,6	AgCF ₂ CF ₃
-112,7 (d)	² J(¹⁰⁹ Ag- ¹⁹ F) = 48	9,0	Ag[Ag(CF ₂ CF ₃) ₂]
-117,4 (s)	² J(¹⁹ F- ¹¹⁹ Sn) = 673 ² J(¹⁹ F- ¹¹⁷ Sn) = 643	22,0	Sn(CF ₂ CF ₃) ₂ Cl ₂
-118,7 (s)	² J(¹⁹ F- ¹¹⁹ Sn) = 743	2,0	Sn(CF ₂ CF ₃)Cl ₃
-157,3 (m)	¹ J(²⁹ Si- ¹⁹ F) = 273	4,0	(CH ₃) ₃ SiF

* = Die Signale überlagern.

Da nach der Erwärmung der Reaktionsprobe auf Raumtemperatur innerhalb von 15 Minuten immer noch kein Indiz für die Bildung einer drei- bzw. vierfach substituierten Zinn-Verbindung zu finden ist, wird die Probe in zwei Teile (Teil-A und Teil-B) geteilt, welche separat untersucht werden.

Teil A wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Teil-A) bei RT in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ nach 24 Stunden Reaktionszeit

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-80,5 (s)	-	60	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{Cl}$
-113,6 (s)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 476$	40	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{Cl}$

Teil B des Reaktionsansatzes wird auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Hierbei kann eine Rotbraunfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Der Ansatz wird erneut ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Teil B) bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ gemessen bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-79,8 (s)	-	19,0	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$
-81,0 (s)	-	6,2	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{Cl}$
-84,7 (s)	-	9,3	$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]/\text{AgCF}_2\text{CF}_3$
-85,8 (s)	-	0,3	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-109,2 (s)	-	2,0	AgCF_2CF_3
-112,7 (d)	-	5,0	$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$
-114,2 (s)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 478$ $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{117}\text{Sn}) = 464$	4,2	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{Cl}$
-117,4 (s)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 673$ $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{117}\text{Sn}) = 643$	12,5	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$
-139,4 (d)	-	0,2	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-157,3 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 273$	1,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

Wie aus den ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionsprobe A ersichtlich wird, zeigt die durchgeführte Reaktion eine zeitabhängige Bildung der SnC_2F_5 -Derivate $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$. Nach 24 h bei Raumtemperatur werden nur noch die Signale für $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ detektiert.

Da die Messzeit für die Aufnahme eines ^{119}Sn -NMR-Spektrums mehrere Stunden dauert, ändern sich bei der gewählten Aufnahmetemperatur die Konzentrationsverhältnisse der $\text{Sn}-\text{C}_2\text{F}_5$ -Derivate während der Messung.

Dies führt dazu, dass die Verhältnisse der Integrale aus den ^{19}F -NMR-Spektren nicht mit denen der ^{119}Sn -NMR-Spektren für die gleiche Probe übereinstimmen.

$^{119}\text{Sn}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Teil-B) bei 70 °C in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, gemessen bei RT, (Messzeit etwa 10 Stunden)

δ [ppm] (Multiplizität)	Integral	Zuordnung
-483 (s)	23,0	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$
-405 (s)	77,0	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$

^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Teil B) bei 70 °C in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, gemessen bei RT, (Messzeit etwa 15 Stunden)

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-483 (qi)	$^2J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 674$	13,0	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$
-405 (sept)	$^2J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 481$	87,0	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$

Zur weitere Untersuchungen wird der Probe Teil B nun auf 100 °C erhitzt und etwa 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt.

Die rot-braune Reaktionslösung wird erneut ^{119}Sn - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Teil B) bei 100 °C in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, gemessen bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-79,8 (s)	-	*	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$
-81,0 (s)	-	*	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{Cl}$
-82,3 (s)	-	*	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_4$
-106,2 (s)	-	4,0	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_4$
-114,2 (s)	$^2J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 478$	9,0	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{Cl}$
-117,4 (s)	$^2J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 673$	16,0	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$

* = Die Signale überlagern.

^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Teil B) bei 100 °C in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, gemessen bei RT, (Messzeit etwa 15 Stunden)

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-483 (qi)	$^2J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 669$	12,0	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$
-405 (sept)	$^2J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 484$	83,6	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$
-366 (br)	-	4,2	“ $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ “

5.6.2.2. Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von AgF und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnI_4

Reaktionsansatz:

510 mg	(4,0 mmol)	AgF
810 mg	(4,2 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
440 mg		$\text{SnI}_4/\text{SnI}_2$
5 ml		$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

Zu der ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersuchten Lösung von AgC_2F_5 in Propionitril wird $\text{SnI}_4/\text{SnI}_2$ als Feststoff hinzugegeben und der Ansatz 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei RT in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-82,0 (s)	-	2,6	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-82,2 (s)	-	15,4	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_{4-n}\text{I}_n$
-82,8 (s)	-	5,5	$[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{F}_3]^{2-}$
-83,0 (s)	-	15,4	$\text{Ag}[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$
-84,5 (s) / -84,7 (s)	-	25,9	$\text{AgCF}_2\text{CF}_3/\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$
-85,9 (s)	-	0,7	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-106,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 1545$ $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{117}\text{Sn}) = 1474$	0,6	$[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{F}_3]^{2-}$
-109,2 (s) / -112,7 (d)	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 49$	17,0	$\text{AgCF}_2\text{CF}_3/\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$
-115,5 (s)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 466$	3,5	$[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{F}_3]^{2-}$
-116,4 (s)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 147$	4,7	$\text{Ag}[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$
-117,6 (s)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 468$	10,2	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_{4-n}\text{I}_n$
-132,4 (s)	-	1,7	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-139,4 (d)	-	0,5	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-157,4 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 274$	3,5	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

$^{119}\text{Sn}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei RT in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; Messbereich von 150 bis -150 ppm

δ [ppm] (Multiplizität)	Zuordnung
-45,7 (s)	$[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$

$^{119}\text{Sn}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei RT in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; Messbereich von -150 bis -650 ppm

δ [ppm] (Multiplizität)	Integral	Zuordnung
-506 (s)	20,0	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_{4-n}\text{I}_n?$
-525 (s)	28,0	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_{4-n}\text{I}_n?$
-538 (s)	52,0	$[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$

^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei RT in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; Messbereich von -150 bis -650 ppm

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-502 (sept)	$^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 468$	11,6	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{I}$
-538 (q, sept)	$^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 466$ $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 1545$	88,4	$[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 24 Stunden bei RT in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-82,0 (s)	-	1,5	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-82,2 (s)	-	0,6	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_{4-n}\text{I}_n$
-82,8 (s)	-	19,0	$[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{F}_3]^{2-}$
-83,0 (s)	-	6,0	$\text{Ag}[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$
-84,5 (s) / -84,7 (s)	-	22,0	$\text{AgCF}_2\text{CF}_3/\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$
-85,9 (s)	-	3,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-106,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 1545$ $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{117}\text{Sn}) = 1474$	1,9	$[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{F}_3]^{2-}$
-109,2 (s) / -112,7 (d)	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 48$	14,5	$\text{AgCF}_2\text{CF}_3/\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$
-115,4 (s)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 466$	11,0	$[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{F}_3]^{2-}$
-116,3 (s)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 147$	4,0	$\text{Ag}[\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$
-118,0 (s)	-	0,4	$\text{Sn}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_{4-n}\text{I}_n$
-132,4 (s)	-	1,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-139,4 (d)	-	2,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-157,4 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 274$	2,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei RT in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; Messbereich von 150 bis -150 ppm

δ [ppm] (Multiplizität)	Zuordnung
-45,7 (br)	$[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$

^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 24 Stunden bei RT in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; Messbereich von 150 bis -150 ppm

δ [ppm] (Multiplizität)	Zuordnung
-45,7 (br)	$[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$

^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 24 Stunden bei RT in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; Messbereich von -150 bis -650 ppm

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-538 (q, sept)	$^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 466$ $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 1545$	$[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$

5.6.3.0. Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ durch Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnCl_4

Reaktionsansatz:

370 mg	(4,0 mmol)	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$
1650 mg	(8,6 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
200 mg	(0,8 mmol)	SnCl_4
5 ml		THF

In einem 50 ml Schlenk-Rohr wird $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ in THF bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt und die Bildung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ wird anhand eines ^{19}F -NMR-Spektrums bestätigt. Anschließend wird $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ mit SnCl_4 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt

Bei der Zugabe von Zinntetrachlorid wird die zunächst farblose Lösung rot-braun und es fällt ein weißer Niederschlag, vermutlich Tetramethylammoniumchlorid, aus. Das Reaktionsgemisch wird zwischen -50 bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$ eine Stunde gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Hierbei tritt eine Entfärbung der Reaktions-Lösung ab $-30\text{ }^\circ\text{C}$ auf. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend vom Niederschlag mittels einer Fritte inert abfiltriert. Die so erhaltene farblose Lösung wird anhand eines ^{19}F -NMR-Spektrums untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung in THF bei RT

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-80,8 (s)	-	8,1	Sn(CF ₂ CF ₃) ₃ Cl
-82,3 (s)	-	3,4	A
-82,5 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 283	63,0	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-86,7 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 281	15,4	CF ₃ CF ₂ H
-114,6 (s)	² J(¹⁹ F- ¹¹⁹ Sn) = 474 ² J(¹⁹ F- ¹¹⁷ Sn) = 454	5,2	Sn(CF ₂ CF ₃) ₃ Cl
-117,8 (s)	² J(¹⁹ F- ¹¹⁹ Sn) = 442	2,2	A
-131,9 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 271	41,7	(CH ₃) ₃ SiCF ₂ CF ₃
-139,8 (d)	² J(¹⁹ F- ¹ H) = 52	10,1	CF ₃ CF ₂ H
-157,9 (m)	¹ J(²⁹ Si- ¹⁹ F) = 274	9,0	(CH ₃) ₃ SiF

(A = Die Signale können nicht zugeordnet werden.)

¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum der Reaktionslösung in THF bei RT

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-376 (sept)	² J(¹¹⁹ Sn- ¹⁹ F) = 471	<u>Sn</u> (CF ₂ CF ₃) ₃ Cl

5.6.4.0. Versuch zur Darstellung von Sn(C₂F₅)₄ durch Umsetzung von C₂F₅I mit elementarem Zinn in Gegenwart von Cu

Umsetzung (1) Cu : Sn : CF₃CF₂I
 1 : 1 : 1,4

Reaktionsansatz: 3000 mg (47,0 mmol) Cu
 5600 mg (47,0 mmol) Sn
 16500 mg (67,0 mmol) CF₃CF₂I

Das Gemisch aus Kupfer und metallischem Zinn wird in einem Young-Hahngefäß auf -80 °C abgekühlt und hierauf wird CF₃CF₂I kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird bei einer Temperatur zwischen 140 °C bis 160 °C drei Tage erhitzt.

Als Reaktionsprodukt wurde, neben nicht umgesetztem Zinn und Kupfer, eine braune Flüssigkeit erhalten. An deren Oberfläche bildeten sich feine nadelförmige Kristalle, welche nicht isoliert werden konnten.

Das Produkt wurde mittels einer Fritte inert filtriert und das braune Filtrat anhand von ¹⁹F-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum des dargestellten Produktes ohne Lösungsmittel bei RT

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-71,3 (s)	-	24	CF ₃ CF ₂ I
-82,5 (s)	-	*	Sn(CF ₂ CF ₃) ₂ I ₂
-82,9 (s)	-	*	Sn(CF ₂ CF ₃) ₃ I
-85,7 (s)	-	16	CF ₃ CF ₂ I
-113,4 (s)	-	19	Sn(CF ₂ CF ₃) ₂ I ₂
-119,0 (s)	² J(¹⁹ F- ¹¹⁹ Sn) = 426	40	Sn(CF ₂ CF ₃) ₃ I

* = Die Signale überlagern.

¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum des dargestellten Produktes bei RT

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-263 (m)	-	16,0	A
-428 (sept.)	² J(¹¹⁹ Sn- ¹⁹ F) = 426	56,0	<u>Sn</u> (CF ₂ CF ₃) ₃ I
-602 (qi)	² J(¹¹⁹ Sn- ¹⁹ F) = 472	27,0	<u>Sn</u> (CF ₂ CF ₃) ₂ I ₂

(A = Das Signal konnte nicht zugeordnet werden.)

Im ¹³C-NMR-Spektrum werden neben den Signalen für C₂F₅I eine Reihe von Resonanzen im Bereich von δ 105 ppm bis δ 135 ppm detektiert, welche wegen Überlagerung der Signale nicht einzeln zugeordnet werden können.

5.6.5.0. Versuch zur Darstellung von Sn(C₂F₅)₂ durch Umsetzung von SnCl₂ mit [(CH₃)₄N]⁺[I(C₂F₅)₂]⁻

Reaktionsansatz:

680 mg	(1,6 mmol)	[(CH ₃) ₄ N][I(C ₂ F ₅) ₂]
200 mg	(1,1 mmol)	SnCl ₂
5 ml		THF

[(CH₃)₄N][I(C₂F₅)₂] wird als Feststoff eingewogen, bei -70 °C in THF-d₈ / THF gelöst und nach ¹⁹F-NMR-spektroskopischer Kontrolle mit SnCl₂ umgesetzt. Dabei fällt ein farbloser chloridhaltiger Niederschlag aus, bei dem es sich um [(CH₃)₄N]⁺[SnCl₃]⁻ handeln kann. Ein qualitativer Test auf Chlorid als AgCl verläuft positiv.

Die Reaktionsmischung wird bei -40 °C etwa zwei Stunden gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die farblose Reaktionslösung wird anhand eines ¹⁹F-NMR-Spektrums untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in THF- d_8 /THF bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-70,4 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 315$	9,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$
-82,5 (s)	-	21,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OR}$
-84,2 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 284$	13,5	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$
-85,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282$	9,5	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}/\text{CF}_3\text{CF}_2\text{D}$
-120,6 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 264$	14,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OR}$
-139,1 (d)	-	*	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-139,6 (s)	-	*	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{D}$

* = Die Signale überlagern.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in THF- d_8 /THF bei Raumtemperatur wurden keine Resonanzen für eine Zinnverbindung detektiert.

5.6.6.0. Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ mit SnF_2 in Propionitril

Reaktionsansatz:

200 mg	(1,2 mmol)	SnF_2
640 mg	(3,3 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
5 ml		$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

In einem 50 ml Schlenk-Rohr wird SnF_2 vorgelegt, bei 10^{-3} mbar von letzten Feuchtigkeitsspuren befreit und anschließend bei Raumtemperatur in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ suspendiert. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ wird bei Raumtemperatur zugetropft und das Reaktionsgemisch zwei Tage gerührt.

Da SnF_2 bei Raumtemperatur in Propionitril keine Reaktion eingegangen ist, wird die Reaktionsprobe auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und anschließend ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung werden nur die Signale für $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ beobachtet.

Aus diesem Grund wird die Probe mit einer katalytischen Menge Tetramethylammoniumfluorid umgesetzt. Hierbei tritt eine heftige Reaktion mit einer Farbänderung der Reaktionslösung von farblos zu braun auf. ^{19}F -NMR-spektroskopisch werden nur Resonanzen für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert.

5.6.7.0. Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ durch Umsetzung von $\text{AgF}/(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ mit SnCl_2

Reaktionsansatz:

1200 mg	(4,7 mmol)	AgF
900 mg	(5,7 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
400 mg	(2,1 mmol)	SnCl_2
5 ml		$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

In einem 50 ml Schlenk-Rohr wird AgF in Propionitril bei Raumtemperatur vorgelegt und mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ umgesetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich auf ca. 40 °C. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird die Bildung von AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ anhand eines ^{19}F -NMR-Spektrums bestätigt.

Nach der Zugabe von Zinndichlorid fällt ein weißer, flockiger Niederschlag aus, welcher sich nach kurzer Zeit grau färbt. Vermutlich handelt es sich um Silberchlorid. Die Probe wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird die farblose Reaktionslösung mittels eines ^{19}F -NMR-Spektrums untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ bei RT

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-81,8 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 282$	15,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-83,9 (s)	$^3\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 7$	7,7	$[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-85,8 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 281$	16,5	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-112,3 (d)	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 48$	5,0	$[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-131,2 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 270$	10,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
-139,8 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 52$	11,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-156,8 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 274$	5,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

Wie aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum ersichtlich ist, wurde hierbei keine SnC_2F_5 -Spezies gebildet. Vermutlich findet eine Austausch-Reaktion der Kationen am $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ -Anion statt.

5.7.0.0. Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ und AgF mit $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ in Propionitril

Reaktionsansatz:

320 mg	(2,5 mmol)	AgF
600 mg	(3,1 mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$
430 mg	(0,4 mmol)	$\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$
5 ml		Propionitril

Zu der ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersuchten Lösung von AgF und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{CF}_3$ in Propionitril wird $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt elementares Ag aus. Nach 2 Stunden Rühren wird die gelb-braune Reaktionslösung ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei RT in Propionitril

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-80,6 (m)	-	5,0	$\text{trans-}[\text{Pd}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$
-81,3 (s)	-	*	$\text{cis-}[\text{Pd}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$
-81,4 (s)	-	*	$\text{cis-}[\text{Pd}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})]^-$
-81,9 (s)	-	1,6	$\text{trans-}[\text{Pd}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})]^-$
-84,3 (d) / -84,6 (s)	$^3\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 7$	37,0	$[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^- / \text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)$
-85,7 (s)	-	13,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-92,3 (s)	-	3,0	$\text{trans-}[\text{Pd}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$
-94,2 (s)	-	1,0	$\text{trans-}[\text{Pd}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})]^-$
-100,1 (s)	-	2,0	$\text{cis-}[\text{Pd}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})]^-$
-104,7 (m)	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 8$	6,0	$\text{cis-}[\text{Pd}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$
-109,5 (d,br)	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 61$	5,0	$\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)$
-112,7 (d)	$^2\text{J}(^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 52$	19,0	$[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$
-139,5 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 51$	8,0	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-157,2 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 272$	30,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

* = Die Signale überlagern.

Die Probe wird mit einem Überschuss von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ umgesetzt, für eine Stunde gerührt und erneut ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum nach der erneuten Zugabe von P(C₆H₅)₃ bei RT in Propionitril

δ[ppm] (Multiplizität)	Integral vor der Zugabe von P(C ₆ H ₅) ₃	Integral nach der Zugabe von P(C ₆ H ₅) ₃	Zuordnung
-80,6 (m)	14	17	<i>trans</i> -[Pd(CF ₂ CF ₃) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃)] ⁻
-81,3 (s)	31	35	<i>cis</i> -[Pd(CF ₂ CF ₃) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃)] ⁻
-81,4 (s)	10	3	<i>cis</i> -[Pd(CF ₂ CF ₃) ₃ (C ₂ H ₅ CN)] ⁻
-81,9 (s)	6	5	<i>trans</i> -[Pd(CF ₂ CF ₃) ₃ (C ₂ H ₅ CN)] ⁻
-92,3 (m)	9	11	<i>trans</i> -[Pd(CF ₂ CF ₃) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃)] ⁻
-94,2 (s)	3	2	<i>trans</i> -[Pd(CF ₂ CF ₃) ₃ (C ₂ H ₅ CN)] ⁻
-100,1 (s)	6	4	<i>cis</i> -[Pd(CF ₂ CF ₃) ₃ (C ₂ H ₅ CN)] ⁻
-104,7 (m)	20	24	<i>cis</i> -[Pd(CF ₂ CF ₃) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃)] ⁻

5.8.0.0. Reaktion von Sb(CF₃)₃ mit [(CH₃)₄N]⁺[(CH₃)₃Si(CF₃)₂]⁻ in THF/DMF und Versuch zur Isolierung des [(CH₃)₄N]⁺[Sb(CF₃)₄]⁻

Reaktionsansatz:

100 mg	(1,0 mmol)	[(CH ₃) ₄ N]F
340 mg	(2,4 mmol)	(CH ₃) ₃ SiCF ₃
300 mg	(0,7 mmol)	Sb(CF ₃) ₃ *D
2 ml		DMF
5 ml		THF

Reaktionstemperatur: -70 bis -40 °C

In einem 50 ml Schlenk-Rohr werden 100 mg [(CH₃)₄N]F vorgelegt, bei 10⁻³ mbar und 50 °C von letzten Feuchtigkeitsspuren befreit und anschließend bei -90 °C in THF suspendiert. Die Suspension wird auf -120 °C gekühlt. Dann werden langsam 340 mg (CH₃)₃SiCF₃ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf -70 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde 1 Stunde gerührt und der Ansatz anschließend ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR-Spektrum des Silikates in THF bei -70 °C

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-63,4 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 376	68,0	[(CH ₃) ₃ Si(CF ₃) ₂] ⁻
-66,3 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 324	57,0	(CH ₃) ₃ Si(CF ₃)
-78,1 (d)	² J(¹⁹ F- ¹ H) = 80	1,0	CF ₃ H
-156,7 (dz)	³ J(¹⁹ F- ¹ H) = 8 ¹ J(²⁹ Si- ¹⁹ F) = 274	14,0	(CH ₃) ₃ SiF

Die Probe wird erneut auf $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, dann werden langsam 300 mg $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3 \cdot \text{D}$ in 2 ml DMF zugetropft, die Probe wird erneut auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und nach 30 Minuten langsam auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Dabei fällt womöglich ein Teil des $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Sb}(\text{CF}_3)_4]^-$ als weißer Feststoff aus.

Die Reaktionslösung wird anhand eines ^{19}F -NMR-Spektrums untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in THF/DMF, gemessen bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-47,7 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 378$	100,0	$[\text{Sb}(\text{CF}_3)_4]^-$
-63,7 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 376$	38,0	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$
-66,5 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 324$	44,0	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)$
-78,7 (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 79$	5,0	CF_3H
-156,7 (m)	$^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 274$	12,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

Die Probe wird geteilt, in zwei Reaktionsgefäße überführt und getrennt untersucht:

ein Teil der Probe wird einer Tieftemperatur-Destillation unterworfen und anschließend ^{19}F - sowie ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR-Spektrum nach der Tieftemperatur-Destillation in THF/DMF bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-47,7 (s)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 378$	93,4	$[\text{Sb}(\text{CF}_3)_4]^-$
-65,4 (s)	-	<0,1	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$
-68,2 (s)	-	<0,5	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)$

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum nach der Tieftemperatur-Destillation in THF/DMF bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$

δ [ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
54,10 (q, dz)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 144$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$
137,84 (s)	-	$[\text{Sb}(\text{CF}_3)_4]^-$

Der andere Teil der Probe (in THF/DMF) wird langsam von $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine Gasentwicklung ab $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet wird. Der weiße Niederschlag zersetzt sich ab $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit starker Gasentwicklung. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Probe bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ erneut ^{19}F -NMR-spektroskopisch vermessen.

¹⁹F-NMR-Spektrum des Gemisches in THF/DMF bei -70 °C

δ[ppm] (Multiplizität)	Kopplungen [Hz]	Integral	Zuordnung
-45,0 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) =366	58,0	Sb(CF ₃) ₃
-47,7 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) =378	3,0	[Sb(CF ₃) ₄] ⁻
-63,7 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) =376	0,1	[(CH ₃) ₃ Si(CF ₃) ₂] ⁻
-65,8 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) =324	56,0	(CH ₃) ₃ Si(CF ₃)
-78,2 (d)	² J(¹⁹ F- ¹ H) =79	27,0	CF ₃ H
-156,7 (m)	¹ J(²⁹ Si- ¹⁹ F) =274	10,0	(CH ₃) ₃ SiF

Versuch zur Isolierung des [(CH₃)₄N]⁺[Sb(CF₃)₄]⁻

Reaktionsansatz:

210 mg	(2,3 mmol)	[(CH ₃) ₄ N]F
650 mg	(3,4 mmol)	(CH ₃) ₃ SiCF ₃
420 mg	(1,0 mmol)	Sb(CF ₃) ₃ *DMF
2 ml		DMF
10 ml		THF

[(CH₃)₄N]⁺[Sb(CF₃)₄]⁻ wird wie oben beschrieben in THF/DMF dargestellt. Zur lösungsmittelfreien Isolierung des Feststoffes wird die Reaktionsprobe zunächst auf -90 °C abgekühlt und mit Pentan unterschichtet, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und nach ¹⁹F-NMR-spektroskopischer Untersuchung verworfen. Anschließend wird im Vakuum bei 10⁻³ mbar und -60 bis -40 °C das Lösungsmittel abdestilliert.

Die Daten aus den ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Spektren stimmen mit dem oben erhaltenen überein.

Der erhaltene Feststoff ist mit Spuren von DMF verunreinigt. Ein absolut lösungsmittelfreies Produkt wird auf diesem Weg nicht erhalten.

Bei der Erwärmung des Feststoffes auf Raumtemperatur wird nach etwa 10 Minuten eine explosionsartige Zersetzung beobachtet.

Eine ¹⁹F-NMR-spektroskopische Untersuchung des Feststoffes nach längerer Lagerung bei -78 °C in THF/DMF zeigt nur die Signale für [(CH₃)₄N]⁺[Sb(CF₃)₄]⁻.

6.0.0.0. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden bisher nicht bekannte Trimethyl(pentafluorethyl)fluorosilikat- und Bis(pentafluorethyl)trimethylsilikat-Anionen durch Variation der stöchiometrischen Verhältnisse bei der Umsetzung von Trimethyl-(pentafluorethyl)silan mit Tetramethylammoniumfluorid dargestellt.

Die Verbindungen wurden ^{19}F -, ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Tris(dimethylamino)sulfoniumtrimethylbis(pentafluorethyl)silikat konnte als farbloser Feststoff isoliert und ^{19}F -NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert werden. Tetramethylammoniumbis(pentafluorethyl)trimethylsilikat ist das schwerere Homologe des $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Anions. Das $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ -Anion zeigt in Pentafluorethylierungsreaktionen ebenfalls eine hohe Reaktivität.

Es konnte gezeigt werden, dass $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ durch Zugabe von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ zu $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ reagiert, während die Zugabe von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ zu $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ nicht zur Bildung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ führt und somit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ die Zwischenstufe bei der Bildung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ ist.

Durch Umsetzung des Bis(pentafluorethyl)trimethylsilikat-Anions mit Pentafluoriodethan gelang die Synthese des bislang ebenfalls unbekanntem Tetramethylammoniumbis(pentafluorethyl)iodats(I). $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{I}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ konnte als weißer Feststoff isoliert und ^{19}F - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert werden.

Bei der Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ gelang die Synthese der bis dahin unbekanntem Verbindung $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$ konnte als weißer Feststoff isoliert und ^{19}F -, ^{195}Pt -NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert werden.

Tris(pentafluorethyl)bismut kann durch Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)trimethylsilikat mit z.B. BiBr_3 ohne Einsatz von toxischen Perfluoralkylschwermetallverbindungen synthetisiert werden.

Im Gegensatz dazu führte die Reaktion von Bis(pentafluorethyl)trimethylsilikat mit XeF_2 nicht zur Bildung von $\text{F-Xe-C}_2\text{F}_5$ oder $\text{Xe}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$. Bei der Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ wurde $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$ ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Wie durch das VSEPR-Modell für ein AB_4E -System vorhergesagt wird, wurden im ^{19}F -NMR-Spektrum für das $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$ -Anion zwei Signalgruppen für die axialen und äquatorialen C_2F_5 -Gruppen, entsprechend einer ψ -trigonal-bipyramidalen Anordnung der Liganden, detektiert. Die beiden äquatorialen CF_2 -Gruppen zeigen eine ähnliche chemische

Verschiebung wie diejenigen der Neutralverbindung $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$. Dagegen wird für die axialen CF_2 -Gruppen eine Hochfeldverschiebung gegenüber der Neutralverbindung beobachtet.

Eine signifikante Hochfeldverschiebung der axialen Liganden wird auch bei ähnlichen Molekülen mit linearen CF_3 -E- CF_3 -Einheiten wie z.B. $[\text{I}(\text{CF}_3)_2]^-$, $[\text{Te}(\text{CF}_3)_3]^-$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ beobachtet [24,26].

Hingegen führt die analoge Umsetzung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ zur Bildung des $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$ -Anions, welches allerdings im ^{19}F -NMR-Spektrum nur zwei Signale für die C_2F_5 -Gruppen zeigt.

Dieses kann durch das Vorliegen einer quadratisch-pyramidalen Anordnung der Liganden oder einen schnellen Austausch der Liganden erklärt werden.

Bei der Reaktion von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ bzw. $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ werden ^{19}F -NMR-spektroskopische Hinweise für die Bildung von $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}]^-$ bzw. $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}]^-$ gefunden.

Die Verbindungen sind allerdings nur bei tiefer Temperatur beständig und zersetzen sich bei der Erwärmung auf Raumtemperatur unter Bildung von Pentafluorethylelementfluoriden $\text{M}(\text{C}_2\text{F}_5)_{3-n}\text{F}_n$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$). Es wurden mehrere alternative Synthese-Verfahren zur Darstellung von $\text{E}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{Bi}, \text{Sb}$) untersucht.

Der Darstellungsweg über nukleophile Substitution von Bismuthalogeniden wie Bismut(III) bromid bzw. Bismut(III)chlorid mit Trimethylbis(pentafluorethyl)silikat führt nach kurzen Reaktionszeiten zum Erfolg, jedoch sind die Ausbeuten gering.

Der Darstellungsweg über nukleophile Substitution von Antimon(III)fluorid mit Trimethyl (pentafluorethyl)silan führt nach kurzen Reaktionszeiten zur Bildung von Tris (pentafluorethyl)antimon.

Als weitere Darstellungsmöglichkeit wurde die nukleophile Substitution bzw. oxidative Pentafluorethylierung der Elementhalogenide bzw. Elemente (EX_3 , $\text{E} = \text{Bi}, \text{Sb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit Pentafluorethylsilber untersucht. Auf diesem Syntheseweg ist es möglich, Tris (pentafluorethyl)bismut und Tris(pentafluorethyl)antimon zu synthetisieren, jedoch sind die Ausbeuten nur mäßig bis gering.

In Anlehnung an die von J. Beck et al. beschriebene Darstellung von Perfluororganotellur-Verbindungen [50] führte die Reaktion von elementarem Bismut bzw. Antimon mit Pentafluoriodethan in Gegenwart von Kupfer nach drei Tagen mit Ausbeuten zwischen 72-82 % zur Bildung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ und 59-68 % von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$. Massenspektrometrisch konnte erstmals für $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^+$ ein Molpeak bei $m/z = 566$ detektiert werden.

Bei den Untersuchungen der Reaktionsrückstände konnte Kupfer(I)iodid als Nebenprodukt nachgewiesen werden. Die gezielte Reaktion von Pentafluoriodethan mit Kupfer führte zu

C_4F_{10} , welches ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Dies kann als wichtiges Indiz für einen radikalischen Reaktionsablauf gewertet werden.

Die hier untersuchten Darstellungsmethoden stellen einen alternativen Syntheseweg zur herkömmlichen Darstellung durch Umsetzung der entsprechenden Elementhalogenide mit Bis(pentafluorethyl)zink- bzw. Bis(pentafluorethyl)cadmium-Komplexen [7-9] dar. Hierbei kann jedoch auf den Umgang mit giftigen Cadmium-Verbindungen verzichtet werden.

Die Pentafluorethylierung von XeF_2 durch Umsetzung mit $Bi(C_2F_5)_3$ gelang nicht. Es konnte weder eine Oxidation zu $Bi(C_2F_5)_3F_2$, wie bei der entsprechenden Umsetzung von XeF_2 mit $Bi(C_6F_5)_3$, noch eine nukleophile Pentafluorethylierung zu $F-Xe-C_2F_5$ oder $Xe(C_2F_5)_2$ beobachtet werden [59,60].

Bei der Fluoridionen-katalysierten Reaktion von $Bi(C_2F_5)_3$ mit Pentafluorpyridin konnte ^{19}F -NMR-spektroskopisch die Bildung von $4-CF_3CF_2-C_5F_4N$ nachgewiesen werden.

Möglicherweise verläuft die Reaktion intermediär über das tetrakoordinierte Fluorobismutat-Anion $[Bi(C_2F_5)_3F]^-$. Die Substitution wurde ausschließlich in 4-Position beobachtet.

1H -NMR-spektroskopisch wurde bei der Umsetzung von Benzylchlorid mit $Bi(C_2F_5)_3$ in Pyridin kein Indiz für die Bildung von $C_6H_5CH_2C_2F_5$ gefunden, jedoch wurde eine Reaktion unter Einbeziehung des Lösungsmittels beobachtet. In Anlehnung an Literaturdaten [68] kann die Bildung von $2-CF_3CF_2-C_5H_5N-CH_2C_6H_5$ als sicher betrachtet werden.

AgC_2F_5 bzw. $Ag[Ag(C_2F_5)_2]$ werden als Produkte der Reaktion von $Bi(C_2F_5)_3$ mit AgF im Überschuss neben geringen Mengen von C_2F_5H und einer Bismut-Verbindung des Typs $Bi(C_2F_5)_{3-n}F_n$ ($n = 1, 2$) erhalten.

Bei der analogen Umsetzung von $Bi(C_2F_5)_3$ mit $AgNO_3$ im molaren Verhältnis 1 : 1 wurde im ^{19}F -NMR-Spektrum nur die Bildung von $Bi(C_2F_5)_2(NO_3)$ neben geringen Mengen von C_2F_5H beobachtet.

Die untersuchten Reaktionen zeigen, dass $Bi(C_2F_5)_3$ in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen in der Lage ist, eine nukleophile Übertragung von C_2F_5 -Gruppen zu ermöglichen.

Zur Darstellung von SnC_2F_5 -Derivaten wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Das Synthese-Verfahren mittels oxidativer Pentafluorethylierung von elementarem Zinn mit Pentafluorethylsilber führt unter den gewählten milden Bedingungen nicht zur Darstellung von $Sn(C_2F_5)_4$. Jedoch werden ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch die Bildung von Zinn(II)-Verbindungen in Form der ionischen Spezies $[Sn(C_2F_5)_3]^-$ und $\{Ag[Sn(C_2F_5)_3]_2\}^-$ nachgewiesen.

Als weiterer Syntheseweg wurde die nukleophile Substitution von SnCl_4 mit Trimethylbis (pentafluorethyl)silikat untersucht, die hauptsächlich zur Bildung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ führte, welches ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

Zur weiteren Untersuchungen wurden nukleophile Substitutionen von SnCl_4 mit AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ durchgeführt. Durch Variation der Reaktionstemperatur konnte die Anzahl der substituierten C_2F_5 -Gruppen beeinflusst werden. Die Bildung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ und $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ wurde ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Bei der entsprechenden Reaktion von SnI_4 mit AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ wurde die Bildung von $\text{fac-}[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$ ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Bei den, analog zu literaturbekannten Syntheseverfahren [50], durchgeführten Umsetzungen konnten ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch deutliche Hinweise auf zwei neue Sn-Verbindungen vom Typ $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_{4-n}\text{I}_n$ gefunden werden.

$\text{Ag}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{D}]$ ($\text{D} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$) wurde durch Umsetzung von AgC_2F_5 bzw. $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ mit $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ erhalten und ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

In Analogie zum literaturbekannten $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Bi}(\text{CF}_3)_4]^-$ [25] konnte durch Umsetzung von $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ erstmals das bislang unbekannte $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Sb}(\text{CF}_3)_4]^-$ dargestellt und ^{19}F - sowie ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Eine absolut lösungsmittelfreie Isolierung gelang nicht.

7.0.0.0. Literatur:

- [1] A.A. Banks, H.J. Emel us, R.N. Haszeldine und V. Kirvigan, J. Chem. Soc. (1948) 2188.
- [2] H.J. Emel us und R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (1948) 2948.
- [3] H.J. Emel us und R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (1949) 2953.
- [4] J. Banus, H.J. Emel us und R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (1950) 3041.
- [5] G.B. Deacon und I.K. Johanson, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8** (1972) 271.
- [6] R. Schlengermann, Dissertation, Universität zu Köln (1994).
- [7] D. Naumann und W. Tyrra, J. Organomet. Chem. **334** (1987) 323.
- [8] H. Lange und D. Naumann, J. Fluorine Chem. **26** (1984) 435.
- [9] D. Naumann, C. Schorn und W. Tyrra, Z. Anorg. Allg. Chem. **625** (1999) 827.
- [10] C. Schorn, Dissertation, Universität zu Köln (1997).
- [11] W. Tyrra, J. Fluorine Chem. **112** (2001) 149.
- [12] W.E. Tyrra, Heteroatom Chem. **13** (2002) 561.
- [13] I. Ruppert, K.K. Schlich und W. Volbach, Tetrahedron Lett. **25** (1984) 2195.
- [14] G.K.S. Prakash, R. Krishnamurti und G.A. Olah, J. Am. Chem. Soc. **111** (1989) 393.
- [15] D.J. Burton und Z.Y. Yang, Tetrahedron **48** (1992) 189.
- [16] a) G.K.S. Prakash und A.K. Yudin, Chem. Rev. **97** (1997) 757.
b) R.P. Singh, J. Shreeve, Tetrahedron **56** (2000) 7613.
- [17] N.V. Kirij, Y.L. Yagupolskii, N.V. Petukh, W. Tyrra und D. Naumann, Tetrahedron Lett. **42** (2001) 8181.
- [18] Y.L. Yagupolskii, N.V. Kirij, A.V. Shevchenko, W. Tyrra und D. Naumann, Tetrahedron Lett. **43** (2002) 3029.
- [19] R.P. Singh und J. M. Shreeve, Chem. Commun. (2002) 1818.
- [20] Y.L. Yagupolskii, V.N. Movchun, N.V. Kirij, A.V. Shevchenko, D. Naumann, N. Maggiorosa and W. Tyrra, 16th International Symposium on Fluorine Chemistry, University of Durham, UK, July 16-21, 2000, Abstract No. A38.
- [21] W. Tyrra, D. Naumann, B. Hoge und Y.L. Yagupolskii, J. Fluorine Chem. **119** (2003) 101.
- [22] W. Tyrra, D. Naumann und Y.L. Yagupolskii, J. Fluorine Chem. **123** (2003) 183.

- [23] W. Tyrra, persönliche Mitteilung (2002).
- [24] N. Maggiasosa, W. Tyrra, D. Naumann, N.V. Kirij und Y.L. Yagupolskii, *Angew. Chem.* **111** (1999) 2392.
- [25] W. Tyrra, D. Naumann, N.V. Kirij, A.A. Kolomeitsev und Y.L. Yagupolskii, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 657.
- [26] N.V. Kirij, Y.L. Yagupolskii, N. Maggiasosa, W. Tyrra und D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **112** (2001) 213.
- [27] D. J. Adams, J. H. Clark, L. B. Hansen, V. C. Sanders und S. J. Tavener, *J. Fluorine Chem.* **92** (1998) 123.
- [28] A.A. Kolomeitsev, G. Bissky, E. Lork, V. Movchun, E. Rusanov, P. Kirsch und G.V.Röschenthaler, *Chem. Commun.* (1999) 1017.
- [29] a) M.E. Jung und M.A. Lyster, *J. Org. Chem.* **42** (1987) 3761.
b) N. Maggiasosa, Dissertation, Universität zu Köln (1999).
- [30] G.A. Webb, *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Silicon-29 NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco, Vol. **9** (1997) 221.
- [32] R. Krishnamurti, D.R. Bellew und G.K.S. Prakash, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 984.
- [33] N.V. Kirij, persönliche Mitteilung (2002).
- [31] W. Volbach und I. Ruppert, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5509.
- [34] D. Naumann und W. Tyrra, *J. Organomet. Chem.* **368** (1989) 131.
- [35] F. Schulz, persönliche Mitteilung (2003).
- [36] J.D. Ruddick und B. L. Shaw, *Chem. Commun.* (1967) 1135.
- [37] J. Chatt und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.* (1959) 705.
- [38] D.T. Rosevear und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A.* (1968) 164.
- [39] H.C. Clark und L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **59** (1973) 411.
- [40] D. Naumann, N.V. Kirij, N. Maggiasosa, W. Tyrra, Y.L. Yagupolskii und M.S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (im Druck).
- [41] A.O. Miller und G.G. Furin, *Russ. Chem. Bull.* **43** (1994) 168.
- [42] A.O. Miller und G.G. Furin, *Mendeleev Commun.* (1994) 166.
- [43] D. Naumann, G. Nowicki und K.J. Sassen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 1183.
- [44] K.J. Sassen, Dissertation, Universität zu Köln (1995).

- [45] D. Naumann, R. Schlengermann und W. Tyrra,
J. Fluorine Chem. **66** (1994) 79.
- [46] W. Dukat, Dissertation, Universität Dortmund (1986)
- [47] B. Caeners, Dissertation, Universität Dortmund (1990).
- [48] W. Wessel, Diplomarbeit, Universität zu Köln (1993).
- [49] D. Naumann, W. Wessel, J. Hahn und W. Tyrra,
J. Organomet. Chem. **547** (1997) 79.
- [50] J. Beck, A. Haas, W. Herrendorf und H. Heuduk,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1996) 4463.
- [51] H. Pohl, persönliche Mitteilung (2003).
- [52] Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter,
Berlin (1985) S. 1002.
- [53] G. B. Dreher und C. W. Frank, Appl. Spectrosc. **24** (1970) 268.
- [54] R. Kasemann und D. Naumann, J. Fluorine Chem. **41** (1988) 321.
- [55] Z.B.K. Alam und A.F. Janzen, J. Fluorine Chem. **36** (1987) 179.
- [56] A. Zemva, A. Jesik, D.H. Templeton, A. Zalkin, A.K. Cheetham und
N. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. **109** (1987) 7420.
- [57] A.A.A. Emara und G.J. Schrobilgen,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1987) 1644.
- [58] G.J. Schrobilgen, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1988) 1506.
- [59] W. Tyrra, Dissertation, Universität Dortmund (1989).
- [60] a) W. Tyrra und D. Naumann, Can. J. Chem. **67** (1989) 1945.
b) A. Schmuck und K. Seppelt, Chem. Ber. **122** (1989) 803.
c) D. Naumann, W. Tyrra und T. Lewe, J. Fluorin Chem. **84** (1997) 69.
- [61] V.V. Bardin, I. V. Stennikova und G.G. Furin,
Zh. Obshch. Khim. **58** (1988) 812.
- [62] V.V. Bardin, V. A. Petrov I.V. Stennikova und G.G. Furin,
Zh. Org. Khim. **25** (1989) 52.
- [63] V.A. Petrov, V.V. Bardin, V.K. Grinevskaya, E.I. Mysov, G.G. Furin und L.S.
Germann, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (1990) 923, Bull. Acad. Sci.
USSR, Div. Chem. Sci. **39** (1990) 829.
- [64] R.D. Chambers, W.K. Gray und S.R. Korn, Tetrahedron **10** (1995) 13167.
- [65] H. F. Koch, W. Tumas und R. Knoll, J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 5423.
- [66] D. Cook, Can. J. Chem. **40** (1962) 2362.

- [67] A.K. Sheinkman, S.I. Suminov und A.N. Kost,
Russ. Chem. Rev. **42** (1973) 642.
- [68] D. Naumann, M. Finke, H. Lange, W. Dukat und W. Tyrra,
J. Fluorine Chem. **56** (1992) 215.
- [69] D. Naumann und W. Dukat, Rev. Chim. Mineral (1986) 589.
- [70] D. Naumann, W. Tyrra und F. Leifeld, J. Organomet. Chem. **333** (1987) 193.
- [71] H. Landolt, Liebigs Ann. Chem. **78** (1851) 91.
- [72] A. Michaelis und A. Reese, Ber. Deut. Chem. Ges. **15** (1882) 2876.
- [73] G. Wittig und K. Clauss, Liebigs Ann. Chem. **577** (1952) 26.
- [74] G. Wittig und K. Torssell, Acta. Chem. Scand. **7** (1953) 1253.
- [75] J.W. Dale, H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine und J.H. Moss,
J. Chem. Soc. (1957) 3708.
- [76] M. Field, O. Glemser und G. Christoph, Angew. Chem. **76** (1964) 953.
- [77] R.A. Setterquist, Ger. Offen. 2105821 (1971), C.A. **76** (1972) 15178 g.
- [78] H. Klußmann, Dissertation, Universität zu Köln (1991).
- [79] H.C. Clark und C.J. Willis, J. Chem. Soc. **82** (1960) 1888.
- [80] R.J. Lagow, R. Eujen, L.L. Gerchmann und J.A. Morrison,
J. Fluorine. Chem. **10** (1977) 333.
- [81] R.J. Lagow, R. Eujen, L.L. Gerchmann und J.A. Morrison,
J. Am. Chem. Soc. **100** (1978) 1722.
- [82] L.J. Krause und J.A. Morrison, J. Am. Chem. Soc. **102** (1981) 2995.
- [83] R.D. Chambers, H.C. Clark und C.J. Willis,
J. Am. Chem. Soc. **82** (1960) 5298.
- [84] R.D. Chambers, H.C. Clark und C.J. Willis, Can. J. Chem. **39** (1961) 131.
- [85] V.S. Petrosyan, A.B. Permin, S.G. Sakharov und O.A. Reotov,
Organomet. Chem. **65** (1974) C7.
- [86] R. Eujen und R.J. Lagow, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1978) 541.
- [87] E.K.S. Liu und R.J. Lagow, Inorg. Chem. **17** (1978) 618.
- [88] R.A. Jacob und R.J. Lagow, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1973) 105.
- [89] L.J. Krause und J.A. Morrison, Inorg. Chem. **19** (1980) 604.
- [90] R.J. Lagow, L.L. Gerchman, R.A. Jacob und J.A. Morrison,
J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 518.
- [91] R.J. Lagow und J.A. Morrison, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **23** (1980) 177.
- [92] J.A. Morrison, L.L. Gerchman, R. Eujen und R.J. Lagow,
J. Fluorine Chem. **10** (1977) 333.

- [93] R.Eujen, H. Bürger und H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **71** (1981) 109.
- [94] H.D. Kaesz, S.L. Stafford und F.G.A. Stone,
J. Am. Chem. Soc. **82** (1960) 6232.
- [95] J.M. Holmes, R.D. Peacock und J.C. Tatlow, *Proc. Chem. Soc.* (1963) 108.
- [96] D. Seyferth und F. Richter, *J. Organomet. Chem.* **499** (1995) 131.
- [97] F.G.A. Stone und P.M. Treichel, *Chemistry & Industry* (1960) 837.
- [98] S.J. Ulrich und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chim. Acta* **34** (1979) 161.
- [99] H. Lange und D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **27** (1985) 309.
- [100] R. Eujen und U. Thurmann, *J. Organomet. Chem.* **433** (1992) 63.
- [101] Yu.K. Grishin, V.A. Roznyatovskii, Yu.A. Ustynyuk, M.N. Bochkarev, G.S. Kalinina und G.A. Razuvaev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* (1980) 2190.
- [102] N. Jahn, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Wuppertal (1994).
- [103] R. Hani und R.A. Geanangle, *Polyhedron*, **1** (1982) 826.
- [104] S. Aboukacem, persönliche Mitteilung (2003).
- [105] K. J. Klabunde und J. Y. F. Low, *J. Am. Chem. Soc.* (1974) 7674.
- [106] K. J. Klabunde, *Angew. Chem.* **87** (1975) 309.
- [107] D.W. Firsich und R.J. Lagow, *J. Chem. Soc.* **24** (1981) 1283.
- [108] N.V. Kirij, Y.L. Yagupolskii, N. Maggiorosa, W. Tyrra und D. Naumann,
Z. Allg. Chem. im Druck.
- [109] A.J. Arduengo III, R. Krafczyk und R. Schmutzler,
Z. Anorg. Allg. Chem. **625** (1999) 1813.
- [110] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego und D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford (1980).
- [111] A.A. Kolomeitsev, F.U. Seifert und G.V. Rösenthaller,
J. Fluorine Chem. **71** (1995) 47.
- [112] L.V. Streng und A.G. Streng, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1370.
- [113] a) T. Lewe, Diplomarbeit, Universität zu Köln (1995).
b) H.M. Haendler, F.A. Johnson und D.S. Crocket,
J. Am. Chem. Soc. **80** (1958) 2662.
- [114] C.Strube und H.P. Lanklelma, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 976.
- [115] H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **299** (1986) 169.
- [116] G. Pawelke, *J. Fluorine Chem.* **42** (1989) 429.
- [117] V. A. Petrov, *Tetrahedron Lett.* **42** (2001) 3267.

- [118] A. D. Campbell und P. A. Dawson, *Mikrochim. Acta* **1** (1983) 489.
- [119] E. Merck, *Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex*
Darmstadt, kein Erscheinungsjahr angegeben, 55.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unzulässige Hilfen angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit einschließlich Tabellen 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 zur Prüfung vorgelegen hat. Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. D. Naumann betreut worden.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der Untersuchungen zu pentakoordinierten Silizium-Verbindungen wurden die bisher nicht bekannten $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ -Anionen durch Variation der stöchiometrischen Verhältnisse bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ zu $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ dargestellt. Tris(dimethylamino)sulfoniumtrimethyl(bispentafluorethyl)silikat konnte als farbloser Feststoff isoliert und NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert werden.

Das $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ -Anion stellt das Analoge zum $[(\text{CH}_3)_4\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Anion dar und zeigt in Pentafluorethylierungsreaktionen ebenfalls eine hohe Reaktivität.

Durch Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ gelingt die Synthese des bislang ebenfalls unbekanntes $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{I}]^-$, welches als weißer Feststoff isoliert und ^{19}F -, ^{13}C -NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert werden konnte. Durch nukleophile Substitution von *cis*- $[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ gelingt die Synthese des bislang unbekanntes $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$, welches als farbloser Feststoff isoliert und ^{19}F -, ^{195}Pt -NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert werden konnte. Es wurden mehrere alternative Synthese-Verfahren zur Darstellung von Verbindungen des Typs $\text{E}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ (E = Bi, Sb) sowie $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)$ -Derivaten untersucht. Tris(pentafluorethyl)bismut und -antimon können ohne Einsatz von toxischen Pentafluorethyl-Schwermetallverbindungen, $\text{E}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ (E = Cd, Hg) mit Ausbeuten zwischen 59-82% synthetisiert werden. Massenspektrometrisch konnte erstmals für $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^+$ ein Molpeak bei $m/z = 566$ detektiert werden. Durch nukleophile Substitution von SnX_4 (X = Cl, I) mit AgC_2F_5 konnte durch Variation der Reaktionstemperatur die Anzahl der substituierten C_2F_5 -Gruppen beeinflusst werden. Die Bildung von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ und „ $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ “ sowie $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$ wurde ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Durch Umsetzung von AgC_2F_5 mit $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ konnte das bislang noch nicht bekannte $\text{Ag}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ bzw. $\text{Ag}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})]$ dargestellt und ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

In Analogie zur Darstellung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Bi}(\text{CF}_3)_4]^-$ konnte durch Umsetzung von $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ das Salz $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Sb}(\text{CF}_3)_4]^-$ dargestellt und ^{19}F - sowie ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Ebenfalls wurden durch Umsetzungen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ mit $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ und $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ das $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_4)]^-$ bzw. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_4)]^-$ ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Abstract

Within the scope of the investigations on penta co-ordinated silicon compounds, salts with the so far unknown anions $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}]^-$ and $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ were synthesized by variation of the stoichiometry of $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{F}_5$ and $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$.

$[\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_3\text{S}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ was isolated as a colourless solid and characterized by NMR spectroscopic means as well as an elemental analysis. The anion $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ is the analogue to $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$ and exhibits high reactivity in C_2F_5 transfer reactions.

The reaction of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ with $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ yielded the so far unknown $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{I}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ as colourless solid which was characterized on the basis of its ^{19}F - and ^{13}C -NMR spectra and a sufficient elemental analysis.

Nucleophilic substitution of *cis*- $[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ with $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ allowed the synthesis of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$. This salt is a colourless solid. Purity was checked by ^{19}F - and ^{195}Pt -NMR spectroscopy and elemental analysis.

Several different alternative synthetic procedures were worked out for $\text{E}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$) and $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)$ -derivatives. $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ and $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ were prepared without the use of toxic pentafluoroethyl compounds of heavy metals $\text{E}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ($\text{E} = \text{Cd}, \text{Hg}$) in 59-82 % yields. For $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, the molecular peak in EI-mass spectra ($m/z = 566$) was detected for the first time.

Nucleophilic substitutions on SnX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) with AgC_2F_5 showed that the number of C_2F_5 -groups substituted is temperature dependent. The formation of $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ and „ $\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ “ as well as $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$ was proved by ^{19}F - and ^{119}Sn -NMR-spectra.

Reactions of AgC_2F_5 and $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ gave ^{19}F -NMR spectroscopic evidence of $\text{Ag}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ and $\text{Ag}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})]$.

In analogy to the synthesis of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Bi}(\text{CF}_3)_4]^-$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Sb}(\text{CH}_3)_4]^-$ is formed from $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ and $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$. The salt was characterized by its ^{19}F - and ^{13}C -NMR spectra.

In a similar manner $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ and $\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ or $\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, respectively, reacted with each other forming the compounds $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Bi}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$ and $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Sb}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$ respectively, which were identified by their ^{19}F -NMR spectra.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Jafar Mehrabani
Geburtsdatum	15. Januar 1956
Geburtsort	Ahar/Iran
Eltern	Hydar Mehrabani, Robabeh Rafezi
Familienstand	verheiratet seit (1999) ein Tochter (2 Jahre alt)

Schulbildung:

1962-1968	Grundschule in Ahar/Iran
1968-1975	Gymnasium in Rafsanjan/Iran Abschluß 1975: Abitur
1975-1977	Lehrer für Naturwissenschaften am Fartash Gymnasium in Teheran
1977-1979	Militärdienst in Teheran

Studium

April 1980	Einreise in die Bundesrepublik Deutschland
1980-1982	Deutschkurs und Studienkollege in Mainz
1982-1985	Wartezeit für ein Zahnmedizinstudium
1985	Immatrikulation an der Universität zu Köln im Fach Chemie/Diplom
1994	Vordiplom-Prüfung
1998	mündliche Hauptdiplom-Prüfung
August 1998/ März 1999	Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Naumann
05/1999 – 04/2004	Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Naumann