

**Neue Untersuchungen über
heteroleptische Tetrakis(perfluororgano)tellur(IV)-
und Trifluorvinyltellur-Verbindungen**

I n a u g u r a l – D i s s e r t a t i o n

zur

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

vorgelegt von

Alexander Freiherr von Foullon

aus Solingen

copy team cologne, Köln

Köln 2009

Berichterstatter: Prof. Dr. D. Naumann

Prof. Dr. A. Klein

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Juli 2008

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2006 bis April 2008 am Lehrstuhl II für Anorganische und Analytische Chemie der Universität unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. D. Naumann

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

Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. A. Klein für die Übernahme des Korreferates und Herrn Prof. Dr. U. Deiters für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Dr. W. Tyrra danke ich für viele hilfreiche Diskussionen, sowie die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Hoge gilt mein Dank für die Durchführung der quantenmechanischen Rechnungen und Herrn Dipl.-Chem. Heinrich Billetter für die Aufnahme des Pulverdiffraktogramms. Ebenso möchte ich mich bei Herrn Dr. H. Fischer und Herrn Dr. I. Pantenburg für ihre Hilfe bei den Kristallstrukturanalysen bedanken, sowie bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Hauses, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben; insbesondere Frau I. Müller für die Messungen an den Einkristalldiffraktometern, Frau D. Naumann und Herrn Dr. H. Scherer für die Hilfe bei der Aufnahme der NMR-Spektren, Frau A. Baum für die Aufnahme der EI-Massen- und IR-Spektren, Frau Tosun für die Elementaranalysen und Herrn Dr. M. Schäfer für die Aufnahme des ESI-Massenspektrums. Frau S. Kremer danke ich für die Durchsicht dieser Arbeit.

Außerdem möchte ich meinen jetzigen und ehemaligen Laborkollegen Dr. S. Aboukacem, Dr. H. Fischer, Dr. A. Kremer, Dipl.-Chem. R. Pohl, Dr. H. Schmidt und Dipl.-Chem. H. Weigand für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre danken.

Meiner Familie

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden heteroleptische Tetrakis(perfluororgano)tellur(IV)- und Trifluorvinyltellur-Verbindungen untersucht.

Mit $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ konnte die erste heteroleptische Tertrakis(perfluororgano)tellur-Verbindung isoliert und charakterisiert werden. Die Kristallstrukturanalyse sowie Berechnungen mit DFT-Methoden zeigen, dass $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ eine quadratisch-pyramidale Molekülstruktur besitzt, wobei Te die Pyramidenspitze einnimmt. In Lösung liegt $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Form von zwei Isomeren vor, die wahrscheinlich eine Ψ -trigonal-bipyramidale Molekülstruktur besitzen. Es werden Hinweise auf einen intermolekularen Ligandenaustausch zwischen den beiden Isomeren gefunden. Bei mehrtägigem Stehenlassen werden Dismutierungen beobachtet, die den NMR-spektroskopischen Nachweis aller Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Te}(\text{CF}_3)_n(\text{C}_6\text{F}_5)_m$ ($n + m = 4$) erlauben. Die Eigenschaften von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Bezug auf eine Übertragung der Perfluororganogruppen wurden unter nukleophilen und oxidativen Bedingungen untersucht.

Die Trifluorvinyltellur(IV)-Verbindungen $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CO}_2\text{CF}_3$) wurden erstmals dargestellt und charakterisiert. Das Reaktionsverhalten der Bis(trifluorvinyl)-tellur(IV)-Dihalogenide in Umsetzungen mit Nukleophilen wurde untersucht. Es zeigt sich, dass bei tiefer Temperatur eine Reaktion bevorzugt am Telluratome abläuft. Bei Raumtemperatur werden auch Reaktionen an der Trifluorvinylgruppe beobachtet, die meist zur Polymerisierung der Trifluorvinylgruppen führen.

Reaktionen von TeCl_4 mit MC_2F_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Ag}$) führen nicht zur selektiven Bildung einzelner Trifluorvinyltellur-Verbindungen, stattdessen werden Produktgemische erhalten. In den Umsetzungen mit AgC_2F_3 können die Verbindungen $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$ nachgewiesen werden. In den Umsetzungen mit LiC_2F_3 , hergestellt aus 1,1,1,2-Tetrafluorethan und *n*-BuLi, werden immer gemischte Te(IV)- und Te(II)-Verbindungen mit C_2F_3 - und *n*-Butylgruppen erhalten.

Umsetzungen von LiR ($\text{R} = \textit{n}$ -Bu, C_2F_3) mit elementarem Tellur in Diethylether verlaufen unter Bildung von TeR_2 und Li_2Te . Hierbei wird wahrscheinlich in einem ersten Schritt das Tellurat $\text{Li}[\text{TeR}]$ gebildet, welches anschließend in TeR_2 und Li_2Te disproportioniert.

Abstract

In the context of this work, investigation on heteroleptic tetrakis(perfluoroorgano)-tellurium(IV) and trifluorovinyltellurium-compounds has been carried out.

With the preparation of $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, the first known heteroleptic tetrakis(perfluoroorgano)tellurium(IV) compound has been isolated and characterised. The results of the XRD-measurement and DFT calculations reveal the molecular structure being pyramidal with tellurium on the apex of the pyramid. In solution $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ exists as two isomeres most probably being of Ψ -trigonal-bipyramidal molecular structures. NMR-spectroscopic examinations give evidence for an intermolecular ligand exchange between the isomeres. Upon extended dissolution, $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ dismutates and as a consequence all conceivable compounds $\text{Te}(\text{CF}_3)_n(\text{C}_6\text{F}_5)_m$ ($n + m = 4$) could be detected by NMR-spectroscopic methods. Furthermore, the properties of $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ have been examined in reactions with respect to the transfer of the perfluoroorganic ligands under nucleophilic and oxidative conditions.

The trifluorovinyltellurium-compounds $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CO}_2\text{CF}_3$) have been prepared and characterised for the first time. The reactions of the bis(trifluorovinyl)tellurium dihalides with nucleophiles have been investigated. At lower temperature tellurium is the preferred target for the attacking nucleophile, while at room temperature reaction also occurred at the trifluorovinyl group leading to polymerisation of the trifluorovinyl groups in most cases.

Reactions of TeCl_4 with MC_2F_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Ag}$) fail with respect to the selective formation of one discrete product, but yielded mixtures of several trifluorovinyl tellurium compounds. The compounds $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ and $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$ are detected as products of the reactions of TeCl_4 with AgC_2F_3 . Reactions of TeCl_4 with LiC_2F_3 , prepared from 1,1,1,2-tetrafluoroethane and *n*-BuLi, led to the formation of tellurium(IV) and tellurium(II) compounds containing C_2F_3 - and *n*-butyl-groups.

The reactions of LiR ($\text{R} = n\text{-Bu}, \text{C}_2\text{F}_3$) with elemental tellurium in diethylether gave TeR_2 and Li_2Te . Most probably the tellurate $\text{Li}[\text{TeR}]$ is formed in an initial step, which undergoes disproportionation.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

min	Minute	RT	Raumtemperatur
h	Stunde	MT	Messtemperatur
ax	axial	vw	sehr schwach
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium	w	schwach
D	Donormolekül	m	mittel
eq	äquatorial	s	stark
eq.	Moläquivalent	vs	sehr stark
Et	Ethyl		
EtCN	Propionitril		
[Kat]	Kation		
Me	Methyl		
MeCN	Acetonitril		
Py	Pyridin		
R	organischer Rest		
R _f	perfluorierter organischer Rest		
THF	Tetrahydrofuran		
TAS	Tris(dimethylamino)sulfonium-Kation		
X	Halogenatom / nichtidentifizierter Ligand		
2e – 2c	2 Elektronen – 2 Zentren(-Bindung)		
4e – 3c	4 Elektronen – 3 Zentren(-Bindung)		
δ	NMR-chemische Verschiebung		
br	breit		
s	Singulett		
d	Dublett		
t	Triplett		
q	Quartett		
quin	Quintett		
sep	Septett		
dez	Dezett		
m	Multiplett		

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Ergebnisse und Diskussion	7
2.1. Heteroleptische Tetrakis(perfluororgano)tellur-Verbindungen mit Trifluormethyl- und Pentafluorphenyl-Liganden	7
2.1.1. Darstellung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	8
2.1.2. Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	13
2.1.3. Verhalten von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Lösung	20
2.1.4. Reaktionsverhalten von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	34
2.1.5. Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}$	36
2.1.6. Weitere Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_6F_5	41
2.2. Trifluorvinyltellurverbindungen	44
2.2.1. Darstellung von Bis(trifluorvinyl)tellur	44
2.2.1.1. Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ durch Reaktion von AgC_2F_3 mit elementarem Tellur	46
2.2.1.2. Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ durch Umsetzung von LiC_2F_3 mit elementarem Tellur	51
2.2.2. Oxidation von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$	57
2.2.2.1. Darstellung von Bis(trifluorvinyl)tellur(IV)difluorid	57
2.2.2.2. Darstellung von Bis(trifluorvinyl)tellur(IV)dichlorid	64
2.2.2.3. Darstellung von Bis(trifluorvinyl)tellur(IV)dibromid	69
2.2.2.4. Versuche zur Darstellung von Bis(trifluorvinyl)tellur(IV)-Iodverbindungen	75
2.2.2.4.1. Umsetzung von Bis(trifluorvinyl)tellur mit elementarem Iod	75
2.2.2.4.2. Versuche zur Darstellung von $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{I}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, $[\text{BF}_4]^-$)	77
2.2.3. Versuche zur Darstellung von Trifluorvinyltellur(IV)-Verbindungen durch Umsetzung von TeCl_4 mit MC_2F_3 ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Li}$)	81
2.2.3.1. Umsetzungen von TeCl_4 mit AgC_2F_3	82
2.2.3.2. Umsetzungen von TeCl_4 mit LiC_2F_3	88
2.2.4. Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der Bis(trifluorvinyl)tellurdihalogenide	90

2.2.4.1.	Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$	90
2.2.4.2.	Reaktionen mit Nukleophilen.....	95
2.2.4.2.1.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit CsF	96
2.2.4.2.2.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit Kaliumcyanid	101
2.2.4.2.3.	Umsetzungen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit Me_3SiCN	104
2.2.4.2.4.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_2F_3	106
2.2.4.3.	Umsetzungen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ mit Silber(I)salzen.....	108
2.2.4.3.1.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$	108
2.2.4.3.2.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ mit AgNO_3	109
3.	Darstellung und Reinigung der Ausgangssubstanzen.....	111
3.1.	Allgemeines.....	111
3.2.	Käuflich erworbene Substanzen.....	111
3.3.	Darstellung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$	112
3.4.	Darstellung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$	113
3.5.	Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$	113
3.6.	Darstellung von Xenondifluorid.....	113
4.	Analyse- und Messmethoden.....	114
4.1.	Kernresonanzspektren	114
4.2.	Elementaranalysen	114
4.3.	Schmelzpunkte	115
4.4.	Massenspektren	115
4.5.	Schwingungsspektren.....	115
4.6.	Kristallstrukturanalyse	115
4.7.	Pulverdiffraktogramm.....	115
5.	Experimenteller Teil	116
5.1.	Tetrakis(perfluororgano)tellur(IV)-Verbindungen.....	116
5.1.1.	Darstellung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	116
5.1.2.	Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	119
5.1.2.1.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit HgCl_2 in EtCN	119
5.1.2.2.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit HgCl_2 in THF.....	121
5.1.2.3.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit Me_3SiCl	124

5.1.2.4.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit elementarem Quecksilber	126
5.1.3.	Weitere Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_6F_5	130
5.1.3.1.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_6F_5 im molaren Verhältnis 1:1 ..	130
5.1.3.2.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_6F_5 im molaren Verhältnis 1:3 ..	132
5.2.	Trifluorvinyltellurverbindungen.....	134
5.2.1.	Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$	134
5.2.1.1.	Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ durch Umsetzung von AgC_2F_3 mit elementarem Tellur	134
5.2.1.2.	Reaktion von elementarem Tellur mit 1,1,1,2-Tetrafluorethan und <i>n</i> -BuLi	136
5.2.1.3.	Darstellung von $\text{Te}(\textit{n}\text{-Bu})_2$ durch Umsetzung von <i>n</i> -BuLi mit elementarem Tellur	141
5.2.2.	Oxidation von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$	144
5.2.2.1.	Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$	144
5.2.2.2.	Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$	147
5.2.2.3.	Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$	150
5.2.2.4.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit elementarem Iod.....	153
5.2.2.5.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit elementarem Iod in Gegenwart von $\text{Ag}[\text{BF}_4]$	155
5.2.2.6.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit elementarem Iod und AgNO_3	159
5.2.3.	Versuche zur Darstellung von Trifluorvinyltellur(IV)-Verbindungen durch Umsetzung von TeCl_4 mit MC_2F_3 (M = Ag, Li)	163
5.2.3.1.	Umsetzungen von TeCl_4 mit AgC_2F_3	163
5.2.3.1.1.	Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit einem Äquivalent AgC_2F_3	163
5.2.3.1.2.	Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit zwei Äquivalenten AgC_2F_3	165
5.2.3.1.3.	Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit drei Äquivalenten AgC_2F_3	170
5.2.3.1.4.	Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit vier Äquivalenten AgC_2F_3	172
5.2.3.2.	Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit Trifluorvinyllithium.....	176
5.2.4.	Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der Bis(trifluorvinyl)tellurdihalogenide.....	179
5.2.4.1.	Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$	179
5.2.4.2.	Umsetzungen mit Nukleophilen.....	182
5.2.4.2.1.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit CsF	182
5.2.4.2.2.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit KCN	187

5.2.4.2.3.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit Me_3SiCN	191
5.2.4.2.4.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_2F_3	196
5.2.4.3.	Umsetzungen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ mit Silber(I)salzen	200
5.2.4.3.1.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$	200
5.2.4.3.2.	Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ mit AgNO_3	202
6.	Zusammenfassung	206
7.	Literaturverzeichnis	213
8.	Anhang	220

1. Einleitung

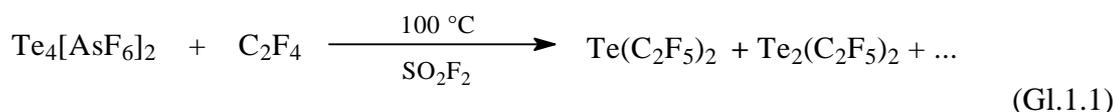
Während der Einstieg in die Organo-Element-Chemie schon 1840 mit dem von F. Wöhler synthetisierten Diethyltellur [1] gelang, dauerte es noch über 100 Jahre bis Emeléus und Mitarbeiter mit Trifluormethyljodid und Pentafluorethyljodid die ersten Perfluoralkyl-Element-Verbindungen darstellten [2]. Vor allem ersteres zeichnet sich durch seine hervorragenden Eigenschaften als Perfluoralkylierungsmittel unter radikalischen Bedingungen aus. Durch Umsetzung von CF_3I mit Cadmium-Amalgam gelang wiederum Emeléus et al. 1949 die Synthese von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ [3], eines weiteren potenten – wenngleich hoch toxischen – Trifluormethylierungsmittels. Mit Hilfe dieser Trifluormethylgruppen-Übertragungsreagenzien konnten in der Folge zahlreiche Trifluormethylelement-Verbindungen dargestellt werden [4 – 10].

Mit der Darstellung des donorstabilisierten Bis(trifluormethyl)cadmiums durch Krause und Morrison [11], stand seit dem Jahre 1981 ein wirkungsvolles Trifluormethylierungsmittel zur nukleophilen Übertragung der Trifluormethylgruppe zur Verfügung [12]. Später zeigte sich, dass auch Zink- [13], Kupfer- [14, 15] und Silberverbindungen [16] gute Trifluormethylierungsmittel sind, wobei sich die Silberverbindungen je nach Reaktionsbedingungen zur nukleophilen oder oxidativen Übertragung der Trifluormethylgruppe eignen. Besondere Bedeutung in der nukleophilen Übertragung von CF_3 -Gruppen erlangten das von Ruppert und Mitarbeitern entwickelte Verfahren der Aktivierung von Perfluoriodalkanen [17], sowie die Trifluormethylierung durch Silane [18], die beide ohne metallorganische Übertragungsreagenzien auskommen. Gerade letztere Methode findet aufgrund der einfachen Handhabbarkeit des mittlerweile kommerziell erhältlichen Me_3SiCF_3 verbreitete Anwendung in der organischen Chemie [19 – 21].

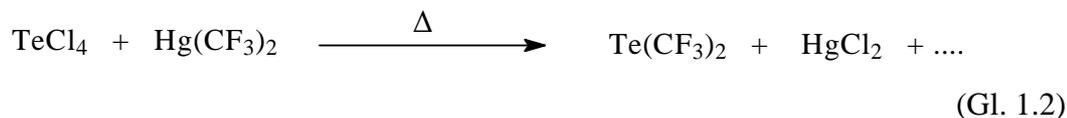
Im Gegensatz zu seinen leichteren Homologen Schwefel und Selen, deren Trifluormethylverbindungen schon Anfang der 50er Jahre des 20. Jahrhunderts bekannt und gut zugänglich waren [4, 9], blieb die Chemie der Perfluoralkyltellur-Verbindungen lange Zeit größtenteils unerforscht, da geeignete Verfahren zur Darstellung fehlten. So konnten Bell et al. 1963 zwar erstmals die Bildung von $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ bei der thermischen Zersetzung von Hexafluoracetone in Gegenwart elementaren Tellurs nachweisen [22], dieses Verfahren eignete sich jedoch ebenso wenig zur Darstellung präparativ nutzbarer Mengen, wie die

photochemische Umsetzung von Dimethyltellur mit CF_3I [23] oder die Plasmareaktionen von C_2F_6 mit TeBr_4 oder elementarem Tellur [24 – 26].

Der Einstieg in die präparative Chemie der Perfluoralkyltellur-Verbindungen erfolgte durch Arbeiten von Passmore et al. [27 – 29], denen erstmals die Darstellung von Bis(pentafluorethyl)tellur-Verbindungen durch Reaktion von Tellurkationen mit Tetrafluorethen in einer Druckreaktion gelang. Allerdings stellte sich dieser Syntheseweg als schwer reproduzierbar heraus.



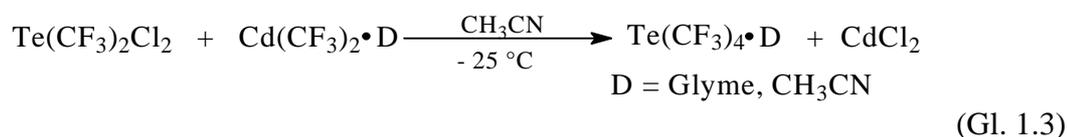
Erst 1982 wurde von Herberg und Naumann ein Verfahren entwickelt, das die reproduzierbare Darstellung einer Perfluoralkyltellur-Verbindung, nämlich Bis(trifluormethyl)tellur, durch Reaktion von TeCl_4 mit $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ in größeren Mengen erlaubt [30].



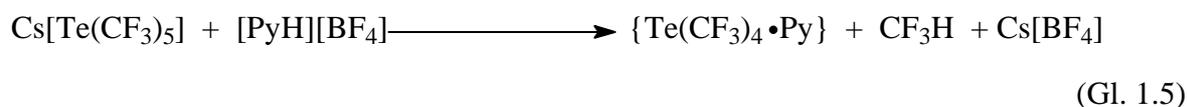
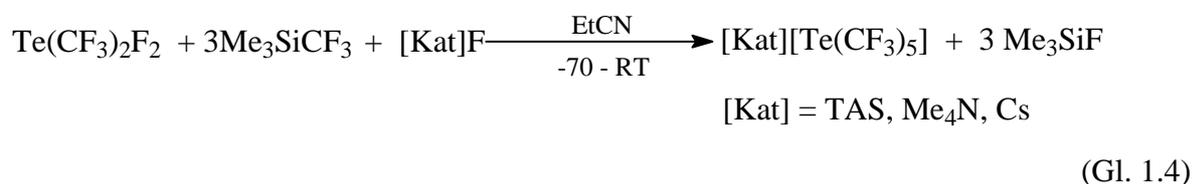
In nachfolgenden Untersuchungen zeigte sich, dass $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ zwar stabil gegen Hydrolyse, aber äußerst empfindlich gegenüber der Oxidation zu Tellur(IV)-Verbindungen ist [31, 32]. Diese Eigenschaften sind nicht nur charakteristisch für $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$, sondern gelten auch für die höheren Perfluoralkyltellur-Verbindungen $\text{Te}(\text{C}_n\text{F}_{n+2})_2$ ($n = 2 - 4$) [33], für die mittlerweile ebenfalls geeignete Darstellungsverfahren entwickelt worden sind [34].

Während eine Vielzahl an Tetraorganyltellur(IV)-Verbindungen bekannt ist [35, 36, 37] und sogar die Tellurhexaorganyle TeMe_6 [38] und TeAr_6 ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$) [39, 40] synthetisiert wurden, konnten Naumann und Wilkes 1984 mit $\text{Te}(\text{CF}_3)_4$ die bislang einzige zweifelsfrei nachgewiesene Tetrakis(perfluoralkyl)tellur(IV)-Verbindung darstellen [41]. Weitere homoleptische Tetrakis(perfluoralkyl)tellur(IV)-Verbindungen sind beschrieben [42], eine eindeutige Charakterisierung erfolgte bislang jedoch nicht.

Die Darstellung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_4$ gelingt durch Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ bei tiefer Temperatur. Das gebildete $\text{Te}(\text{CF}_3)_4$ kann jedoch nicht in reiner Form isoliert werden, da es einen 1:1 Komplex mit dem Lösemittel bildet. Dieses Addukt ist isolierbar und wird als lichtempfindliche, gelbe, ölige Flüssigkeit beschrieben, die sich ab $0\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt.



2003 gelang Kirij et al. die Darstellung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_4$ durch Umsetzung des homoleptischen Tellurats $[\text{Te}(\text{CF}_3)_5]^-$ mit Pyridiniumchlorid [43], wobei auch in diesem Fall beide Tellurverbindungen zwar NMR-spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht isoliert werden konnten. $[\text{Te}(\text{CF}_3)_5]^-$ wird daher *in situ* durch Reaktion von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{F}_2$ mit Me_3SiCF_3 in Gegenwart von Fluoriden erzeugt. Versuche, dieses Verfahren auf längerkettige Perfluoralkylreste zu übertragen, waren nicht erfolgreich [44].



Neben $\text{Te}(\text{CF}_3)_4$ ist bislang nur eine weitere Tetrakis(perfluororgano)-tellur(IV)-Verbindung zweifelsfrei nachgewiesen: Über die Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ berichteten Cohen et al. schon 1968 [45], reproduzierbare Synthesemethoden wurden jedoch erst 2002 von Naumann und Mitarbeitern veröffentlicht [46]. Ausgehend von TeCl_4 oder $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$ wird $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ durch Metathese mit Pentafluorphenylsilber- oder -magnesium-Verbindungen erhalten.



(Gl. 1.6)



(Gl. 1.7)

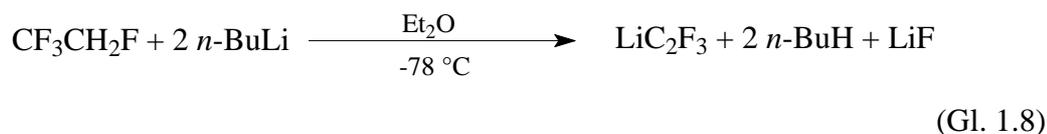
Im Gegensatz zu $\text{Te}(\text{CF}_3)_4$ kann $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ als hydrolyseempfindlicher, aber unter einer Schutzgasatmosphäre beständiger Feststoff mit einer Zersetzungstemperatur von 208 °C isoliert werden. Die gegenüber den Perfluoralkyltellur-Verbindungen geringere Reaktivität und höhere thermische Belastbarkeit ist kennzeichnend für teil- und perfluorierte Aryltellur-Verbindungen. So sind die Bis(fluoraryl)tellur(II)-Derivate allesamt luftstabile Feststoffe [47, 48]. $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ wurde schon Ende der 60 Jahre des 20. Jahrhunderts erfolgreich dargestellt [45]. In den folgenden 30 Jahren wurden weitere Syntheserouten entwickelt [47, 49, 50], die teilweise auch auf die Darstellung anderer per- und teilfluorierter Aryltellurverbindungen ausgeweitet werden konnten [48].

Da bislang lediglich die beiden homoleptischen Tetrakis(perfluororgano)tellur(IV)-Verbindungen $\text{Te}(\text{CF}_3)_4$ und $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ nachweislich existent sind, soll im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob auch heteroleptische Tetrakis(perfluororgano)tellur-Verbindungen, mit Trifluormethyl- und Pentafluorphenylliganden zugänglich sind. Diese könnten aufgrund des stabilisierenden Einflusses der C_6F_5 -Gruppen eine gegenüber $\text{Te}(\text{CF}_3)_4$ erhöhte Stabilität aufweisen.

Darüber hinaus sollen Untersuchungen zur Darstellung und den Eigenschaften von Trifluorvinyltellur-Verbindungen durchgeführt werden. Die Trifluorvinylelement-Verbindungen $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$ [51] und $\text{C}_2\text{F}_3\text{Br}$ [52] sind schon seit den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts bekannt. Da sich beide Verbindungen bei tiefer Temperatur in Grignardreagenzien [51, 53] überführen lassen, standen schon bald geeignete Verfahren zur nukleophilen Übertragung der Trifluorvinylgruppe zur Verfügung, mit deren Hilfe die ersten

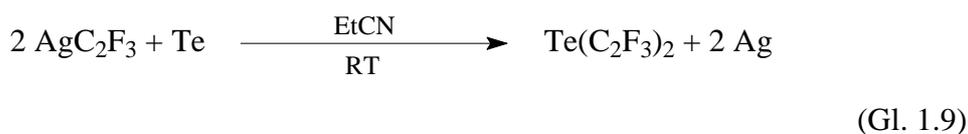
Trifluorvinylverbindungen weiterer Hauptgruppenelemente dargestellt werden konnten [53 - 55]. Bis heute werden Trifluorvinylelement-Verbindungen der Hauptgruppenelemente fast ausschließlich durch Metathese von Elementhalogeniden und Trifluorvinyllithium- bzw. -magnesium-Verbindungen synthetisiert [56].

Es sind deutlich weniger Trifluorvinylelement-Verbindungen beschrieben und in ihren Eigenschaften untersucht, als dies bei entsprechenden Perfluoralkyl- und Fluorphenylderivaten der Fall ist. Ein Grund hierfür dürfte in den vergleichsweise hohen Kosten der Edukte C_2F_3X ($X = Cl, Br$) bzw. der aufwendigen Darstellung des C_2F_3I , welches nicht käuflich erwerbbar ist, zu suchen sein. Einen Aufschwung erlebte dieses Forschungsgebiet vor ungefähr 10 Jahren, als Coe et al. die Darstellung von LiC_2F_3 aus dem preiswerten HFC-134a (1,1,1,2-Tetrafluorethan) gelang [57] und sich dieses Verfahren als zur Darstellung von Trifluorvinylelement-Verbindungen geeignet herausstellte.



In der Folge wurden weitere Trifluorvinylelement-Verbindungen in Anlehnung an diese Methode dargestellt und schon bekannte eingehender untersucht [58 – 61].

Trifluorvinyltellur-Verbindungen sind hingegen fast völlig unbekannt. Erst in jüngster Zeit konnten Tyrra et al. nachweisen, dass eine oxidative Übertragung der Trifluorvinylgruppe durch AgC_2F_3 auf elementares Tellur möglich ist [62, 63].



Aufbauend auf diese Ergebnisse sollen nun weitere Trifluorvinyltellur-Verbindungen dargestellt und ihre Eigenschaften im Vergleich zu den schon bekannten Perfluororganotellur-Verbindungen untersucht werden. Ein besonderes Augenmerk liegt hierbei in der möglichen Darstellung von Tetrakis(perfluororgano)tellur-Derivaten mit Trifluorvinylgruppen. 1999 konnten Frohn et al. die Verbindung $[\text{XeC}_2\text{F}_3][\text{BF}_4]$ synthetisieren [64]. Die analoge Pentafluorphenylxenon-Verbindung $[\text{XeC}_6\text{F}_5][\text{BF}_4]$ existiert ebenfalls [65, 66], während das entsprechende Trifluormethylderivat nicht bekannt ist.



(Gl. 10)

Es soll nun untersucht werden, ob die Trifluorvinylgruppe auch einen, der Pentafluorphenylgruppe vergleichbaren, stabilisierenden Effekt auf Tetrakis(perfluororgano)tellur(IV)-Verbindungen besitzt.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Heteroleptische Tetrakis(perfluororgano)tellur-Verbindungen mit Trifluormethyl- und Pentafluorphenyl-Liganden

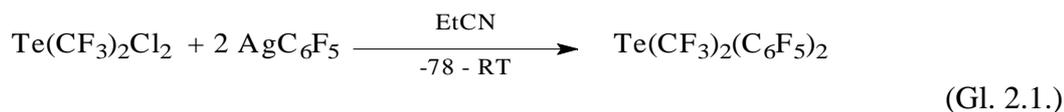
Wie unter 1. dargelegt, sollen im Rahmen dieser Arbeit mögliche Darstellungen heteroleptischer Tetrakis(perfluororgano)tellur(IV)-Verbindungen, die sowohl Trifluormethyl- als auch Pentafluorphenylliganden enthalten, untersucht werden.

In Anlehnung an die Arbeiten von Kirij [43] wird versucht, die gewünschten Verbindungen durch Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{F}_2$ und $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{F}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ bzw. Me_3SiCF_3 zu synthetisieren. Diese Versuche sind nicht erfolgreich. Es zeigt sich, dass eine Übertragung der Perfluororgano-Gruppe auf das Tellur in vielen Fällen erfolgt, die gebildeten Verbindungen jedoch unter den Reaktionsbedingungen auch bei tiefen Temperaturen nicht stabil sind. Die gelungene Übertragung der Perfluororgano-Gruppen lässt sich anhand der Zersetzungsprodukte $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$, $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$ und $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ belegen. Lediglich in einem einzigen Ansatz kann $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Spuren nachgewiesen werden. Die Identifizierung durch NMR-Spektroskopie konnte allerdings erst erfolgen, nachdem die Verbindung auf anderem Wege dargestellt und charakterisiert wurde.

Erst die Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_6F_5 führte zur Bildung der gewünschten Tetrakis(perfluororgano)tellur(IV)-Verbindungen. Dagegen verliefen die vergleichbaren Umsetzungen von $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$ mit AgCF_3 und $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgCF_3 unter Bildung der Bis(perfluororgano)tellurdifluoride; hierbei wird aus AgCF_3 Difluorcarben abgespalten, und das resultierende AgF reagiert mit den Bis(perfluororgano)tellurdichloriden zu den entsprechenden Difluoriden und AgCl .

2.1.1. Darstellung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ kann durch eine Metathesereaktion von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ und 2 Äquivalenten AgC_6F_5 erhalten werden (Gl. 2.1.). Die Reaktion findet bei einer Temperatur von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Propionitril statt, wobei schon nach ca. 2 Stunden ein Umsatz von 80 – 90 % erreicht wird, wie durch bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommene ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionslösung gezeigt werden kann. Da allerdings bei vielen Reaktionsansätzen auch nach ein bis zwei Tagen immer noch kein vollständiger Umsatz der Reaktionspartner erreicht wird, wird das Gemisch zur Vervollständigung der Reaktion kurzzeitig auf Raumtemperatur erwärmt. Nachdem sich der ausgefallene Feststoff abgesetzt hat, wird die überstehende schwachgelbe Lösung abpipettiert.



Im Laufe der Reaktion werden durch Dismutierung des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (vgl. 2.1.3) noch weitere Te(IV)-Verbindungen gebildet, die vier Perfluororganylliganden besitzen. In dem Produktgemisch werden alle statistisch denkbaren Tetrakis(perfluororgano)tellur-Verbindungen $\text{Te}(\text{CF}_3)_{4-n}(\text{C}_6\text{F}_5)_n$ (mit $n = 0 - 4$) nachgewiesen. $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ist hierbei das Hauptprodukt der Reaktion, während $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$ und $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ Nebenprodukte darstellen und die Verbindungen $\text{Te}(\text{CF}_3)_4$ und $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ lediglich in Spuren nachgewiesen werden können. In Abb.2.1 ist beispielhaft die Produktverteilung eines Ansatzes¹ dargestellt.

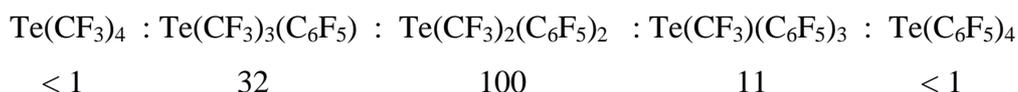


Abb.2.1: Produktverteilung nach der Reaktion von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit 2 Äquivalenten AgC_6F_5 aus ^{19}F -NMR-Spektren

¹ Alle NMR-spektroskopisch Daten dieses Abschnitts stammen aus der Untersuchung der Reaktionslösung eines Ansatzes, der im Experimentellen Teil nicht gesondert aufgeführt ist. Die Reaktionsführung ist entsprechend 5.1.1. mit 7,0 mmol AgF ; 7,7 mmol $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ und 3,5 mmol $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ in 5 ml EtCN.

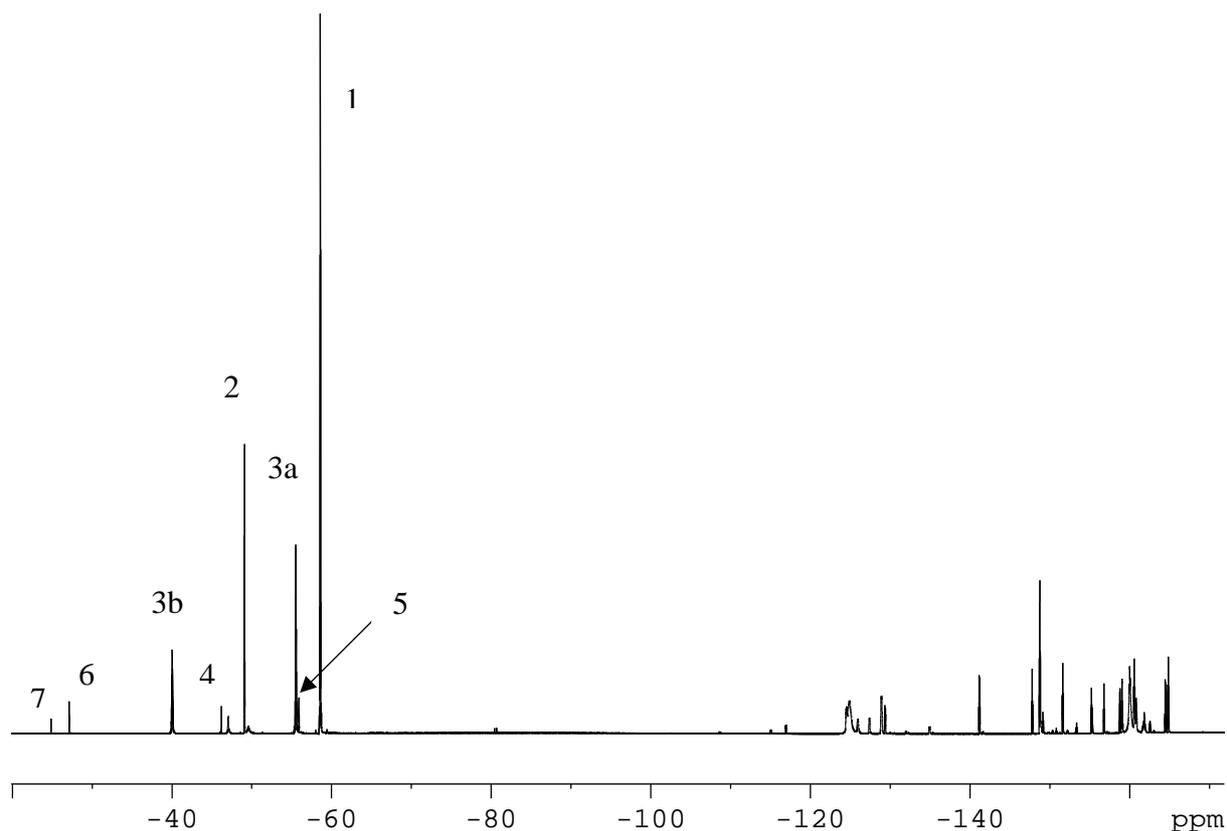


Abb.2.2: ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung; 1: $\text{Te}(\text{CF}_3)_{2\text{ax}}(\text{C}_6\text{F}_5)_{2\text{eq}}$; 2: $\text{Te}(\text{CF}_3)_{2\text{eq}}(\text{C}_6\text{F}_5)_{2\text{ax}}$; 3a: $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5) - \text{CF}_{3\text{ax}}$; 3b: $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5) - \text{CF}_{3\text{eq}}$; 4: $\text{Te}(\text{CF}_3)_4$; 5: $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$; 6: $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$; 7: $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$; die Zuordnung erfolgt übersichtlichshalber nur für CF_3 -Gruppen

$\text{Te}(\text{CF}_3)_4$ und $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ werden anhand ihrer bekannten NMR-spektroskopischen Daten identifiziert [41, 46], während der eindeutige Nachweis und die Charakterisierung der bislang unbekanntem Verbindungen $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$, $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ durch ^{19}F -, ^{19}F - ^{19}F -COSY- und ^{19}F - ^{125}Te -HMBC-NMR-Experimente gelingt. Eine Auswahl der erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten der einzelnen Verbindungen ist in Abb. 2.3. zusammengestellt. Eine vollständige Liste aller bislang ermittelten Daten befindet sich in Tab. A1 (Anhang).

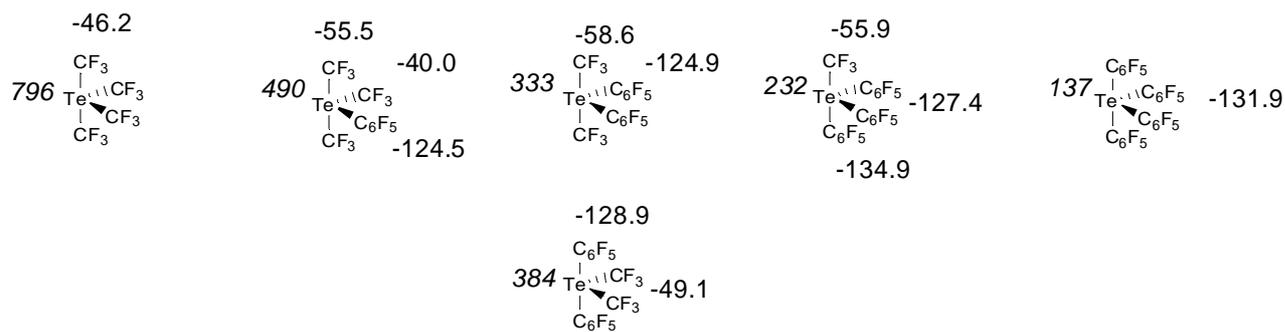


Abb. 2.3: ^{125}Te und ^{19}F NMR chemische Verschiebungen der nachgewiesenen Te(IV)-Verbindungen; für die Pentafluorphenylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die chemischen Verschiebungen der *ortho*-Fluoratome angegeben

Alle Verbindungen sind AB_4E -Systeme, für die nach dem VSEPR-Modell [67] eine pseudo-trigonal-bipyramidale Struktur zu erwarten ist, woraus eine Nichtäquivalenz der Liganden in äquatorialer und axialer Position folgt, welche NMR-spektroskopisch auch nachweisbar ist. $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ unterliegt jedoch einer schnellen Berry-Pseudorotation, so dass die axialen und äquatorialen Positionen NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbar sind [46]. Für $\text{Te}(\text{CF}_3)_4$ müssen neben der Pseudorotation auch Ψ -oktaedrische Strukturen in Betracht gezogen werden, die durch die Koordination eines Lösemittelmoleküls entstehen [42, 43, 68]. Bei den Verbindungen $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$ und $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ hingegen können äquatoriale und axiale Gruppen unterschieden werden. So finden sich für $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$ im ^{19}F -NMR-Spektrum zwei Resonanzen für die Fluoratome der CF_3 -Gruppen bei -55,5 und -40,0 ppm im Verhältnis 2:1. Dies entspricht zwei axialen und einer äquatorialen Trifluormethylgruppe. Diese Zuordnung wird durch das VSEPR-Modell und einen Vergleich mit den ^{19}F -NMR-Daten bekannter Perfluoralkyl-Element-Verbindungen mit (Ψ -)trigonal-bipyramidaler Molekülstruktur gestützt. Nach dem VSEPR-Modell besetzen die kleineren und stärker elektronenziehenden [69] Trifluormethylgruppen bevorzugt die apikalen Positionen. Weiterhin ist die Hochfeldverschiebung der ^{19}F -NMR-Resonanzen axialer Perfluoralkylliganden gegenüber denen äquatorialer Gruppen in der Literatur beschrieben [70 – 72]. $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ besitzt in Analogie hierzu zwei unterschiedliche Signalgruppen im chemischen Verschiebungsbereich der Pentafluorphenylgruppen, deren Integrale ein Verhältnis von 2:1 bilden.

Die Multipletts bei -127,4; -149,2 und -160,0 ppm können den *ortho*-, *para*- und *meta*-ständigen Fluoratomen der beiden äquatorialen C₆F₅-Gruppen zugeordnet werden, während jene bei -134,9; -155,3 und -161,9 ppm den Resonanzen der Fluoratome in *ortho*-, *para*- und *meta*-Position des axialen Pentafluorphenylringes entsprechen.

Das gewünschte Produkt Te(CF₃)₂(C₆F₅)₂ liegt in Lösung in Form von zwei Isomeren vor, für die anhand der ¹⁹F- und ¹²⁵Te-NMR-spektroskopischen Daten plausible Strukturvorschläge gemacht werden können. Ausgehend von der Annahme, dass Te(CF₃)₂(C₆F₅)₂ in Lösung Ψ-trigonal-bipyramidal aufgebaut ist, können die beobachteten ¹⁹F-NMR chemischen Verschiebungen zwei Verbindungen zugeordnet werden, von denen die eine axiale CF₃- und äquatoriale C₆F₅-Gruppen besitzt, während bei der zweiten die CF₃-Gruppen äquatoriale und die C₆F₅-Gruppen axiale Positionen einnehmen (Abb.2.3 und 2.4).

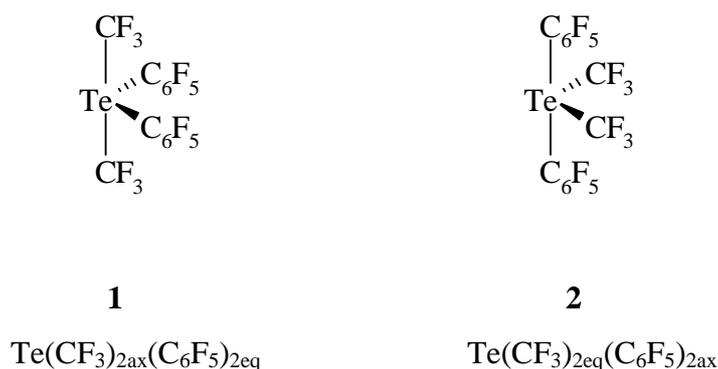


Abb.2.4 : Wahrscheinliche Struktur und Benennung der beiden Isomere von Te(CF₃)₂(C₆F₅)₂

Te(CF₃)_{2ax}(C₆F₅)_{2eq} (**1**) können die Resonanzen im ¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei -58,6 ppm (CF₃) und -124,9; -148,8 und -160,3 ppm (C₆F₅) zugeordnet werden, Te(CF₃)_{2eq}(C₆F₅)_{2ax} (**2**) jene bei -49,1 ppm (CF₃) sowie bei -128,9; -151,6 und -160,5 ppm (C₆F₅). Diese Zuordnung wird durch die bekannte Hochfeldverschiebung der ¹⁹F-NMR-spektroskopischen Resonanzen axialer Liganden gegenüber denen äquatorialer in Perfluororganoelement-Verbindungen gestützt. Auch die Tatsache, dass die beiden Isomere **1** und **2** im Verhältnis 3:1 vorliegen und die ¹²⁵Te-NMR chemischen Verschiebungen stehen hiermit im Einklang.

Das Resonanzsignal von **1** wird im ^{19}F - ^{125}Te -HMBC-NMR-Spektrum bei $\delta = 330$ beobachtet, wohingegen die Resonanz von **2** bei $\delta = 384$ liegt. In **2** befinden sich die elektronegativeren CF_3 -Gruppen in äquatorialer Position und sind über 2e-2c-Bindungen mit Tellur verbunden, während sie in **1** axiale Positionen einnehmen, was einer 4e-3c-Bindung entspricht. Diese unterschiedliche Bindungssituation führt zu einer stärkeren Abschirmung des Tellurs in **1** und somit zu der beobachteten Hochfeldverschiebung der ^{125}Te -Resonanz des Isomers **1** gegenüber **2**.

$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ wird aus dem Produktgemisch nach Abdestillieren des Lösemittels durch Sublimation bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum als schwach gelber Feststoff, der mehrere Stunden an der Luft stabil ist, erhalten. Auf diesem Wege sind auch zur Kristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle zugänglich. In dem nicht sublimierbaren Rückstand können die anderen Perfluororganotellur(IV)-Verbindungen nicht mehr nachgewiesen werden. Die ^{19}F -NMR-Spektren dieses in Propionitril bzw. Dichlormethan aufgenommenen Rückstandes zeigen eine Vielzahl von Signalen, die jedoch nicht zugeordnet werden können. Wahrscheinlich handelt es um Zersetzungsprodukte, da gleichzeitig eine starke $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ -Entwicklung detektiert wird.

2.1.2. Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Unterschied zu dem in Lösung beobachteten Verhalten, liegt $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ im Festkörper nur in einer Konformation vor, in der Tellur mit den vier Perfluororganylliganden eine quadratische Pyramide bildet (Abb. 2.5 und 2.6). Es ist die erste strukturell charakterisierte Tetraorgano-Tellur(IV)-Verbindung mit derartiger Molekülstruktur. Alle bislang strukturell charakterisierten, molekular vorliegenden, Tetraorganotellur(IV)-Verbindungen besitzen eine Ψ -trigonal-bipyramidale Molekülstruktur [73 – 76]. Die einzige bislang bekannte quadratisch pyramidal aufgebaute Organo-tellurverbindung ist das zum SbPh_5 isoelektronische $[\text{TePh}_5]^+$ [77].

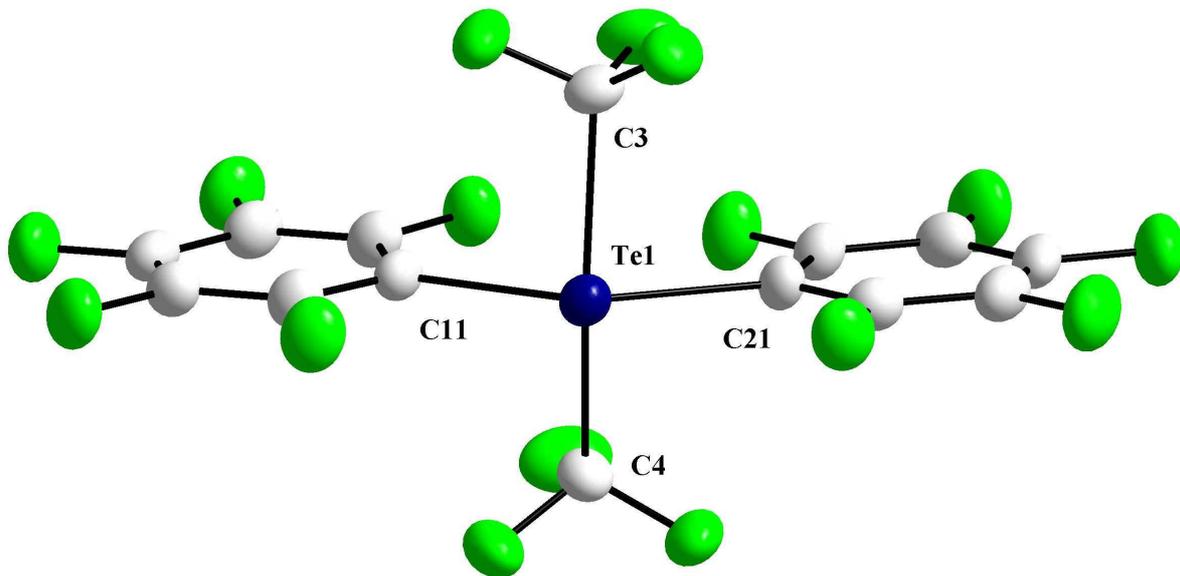


Abb. 2.5.: Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und Benennung der Atome

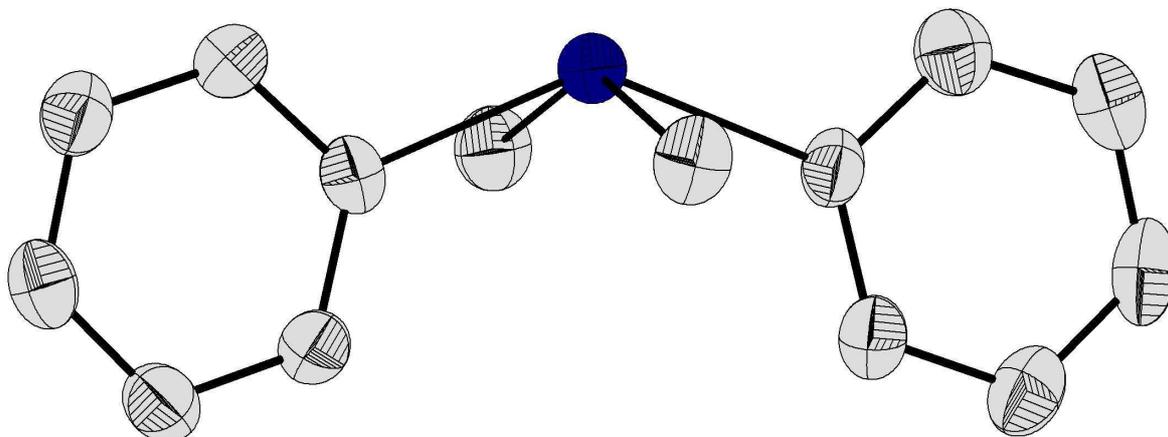


Abb. 2.6.: quadratisch-pyramidale Struktur von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$;
die F-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen

Die Abstände der C-Atome der Trifluormethylgruppen zum Tellur betragen 224,8 und 224,6 pm, der Winkel C3–Te1–C4 beträgt 145,0 °. Bei den Pentafluorphenylringen konnten die Te – *ipso*-C-Abstände zu 218,5 und 218,8 pm und der Winkel C11–Te–C21 zu 136,4 ° bestimmt werden (Tab. 2.1), wobei die Ebenen der Pentafluorphenylringe nahezu koplanar sind.

Tab. 2.1: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°]

Te1 – C11	218,5	C11 – Te1 – C3	84,9
Te1 – C21	218,8	C11 – Te1 – C4	85,2
Te1 – C3	224,8	C21 – Te1 – C3	82,6
Te1 – C4	224,6	C21 – Te1 – C4	84,4
C11 – Te1 – C21	136,4	$\sum (\text{C} - \text{Te1} - \text{C})$	334,4
C3 – Te1 – C4	145,0		

Die experimentell bestimmten Te – C-Abstände liegen sowohl für die Pentafluorphenyl- als auch für die Trifluormethylgruppen zwischen den bei Perfluororganotellur(IV)-Verbindungen üblichen Bindungslängen axialer und äquatorialer Liganden (Tab. 2.2).

Die Molekülstruktur ist bei genauer Betrachtung von C_1 -Symmetrie, die Abweichungen von der Punktgruppe C_{2v} sind jedoch nur minimal (so beträgt z.B. der Winkel zwischen den beiden durch die Pentafluorphenylringe aufgespannten Ebenen nur 1°). $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ bildet ein reines Molekülgitter, in dem die intermolekularen Kontakte (C–F, F–F und Te–F) in etwa der Summe der van-der-Waals-Radien [78] entsprechen. Die Kontakte sind jedoch unsymmetrisch über das Molekül verteilt, so dass dieser Packungseffekt wahrscheinlich für die Aufhebung der C_{2v} -Symmetrie verantwortlich ist.

Die Kristallstruktur wird aus Reihen von Molekülen auf identischen Lagen entlang der a-Achse stapelartig aufgebaut. Die Moleküle eines Stapels sind dabei derartig angeordnet, dass sich die Trifluormethylgruppen eines Moleküls über den Ringebenen der Pentafluorphenylgruppen der Nachbarmoleküle befinden. Parallel zur b-Achse ist jeder Stapel mit zwei weiteren verknüpft, wobei die *para*-Fluoratome der Moleküle eines Stapels über den Ringebenen der C_6F_5 -Gruppen der benachbarten liegen (Abb. 2.7.). Durch diese Anordnungen werden Ebenen parallel zur a- und b-Achse erzeugt, in denen alle Moleküle dieselbe Ausrichtung bezüglich der c-Achse besitzen, d. h. die Pyramidenspitzen zeigen entweder in Richtung der c-Achse oder sind ihr entgegengesetzt (Abb. 2.8.).

Tab. 2.2: Interatomare Abstände und Winkel von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und Vergleich mit anderen Perfluororganotellur(IV)-Verbindungen

Verbindung	d (Te – CF ₃) [pm]	< (CF ₃ – Te- L) [°]	d (Te – C ₆ F ₅) [pm]	< (C ₆ F ₅ – Te – L) [°]	Pos. ^a	Lit.
$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	225 / 225	145 (L = CF ₃)	219 / 219	136 (L = C ₆ F ₅)		
$\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{F}_2$	219	95 / 96 (L = CF ₃)			eq	[79]
$[\text{Te}(\text{CF}_3)_3 \cdot \text{DMF}(\mu\text{-F})]_\infty$	226	152 (L = F)			ax	[80]
	221 / 222	99 (L = CF ₃)			eq	
$[\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-F})]_4$	220 / 221	101 (L = CF ₃)			eq	
			216	159 (L = F)	ax	
$\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$			232 / 229	167 (L = C ₆ F ₅)	ax	[73]
			214 / 211	85 (L = C ₆ F ₅)	eq	
$\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cl}$			221	171 (L = Cl)	ax	[81]
			211 / 212	102 (L = C ₆ F ₅)	eq	
$\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Br}$			221	173 (L = Br)	ax	[73]
			215 / 213	89 (L = C ₆ F ₅)	eq	

^a Pos.: Einteilung der Liganden in axiale (ax) oder äquatoriale (eq) Positionen der pseudo-trigonalen Bipyramiden

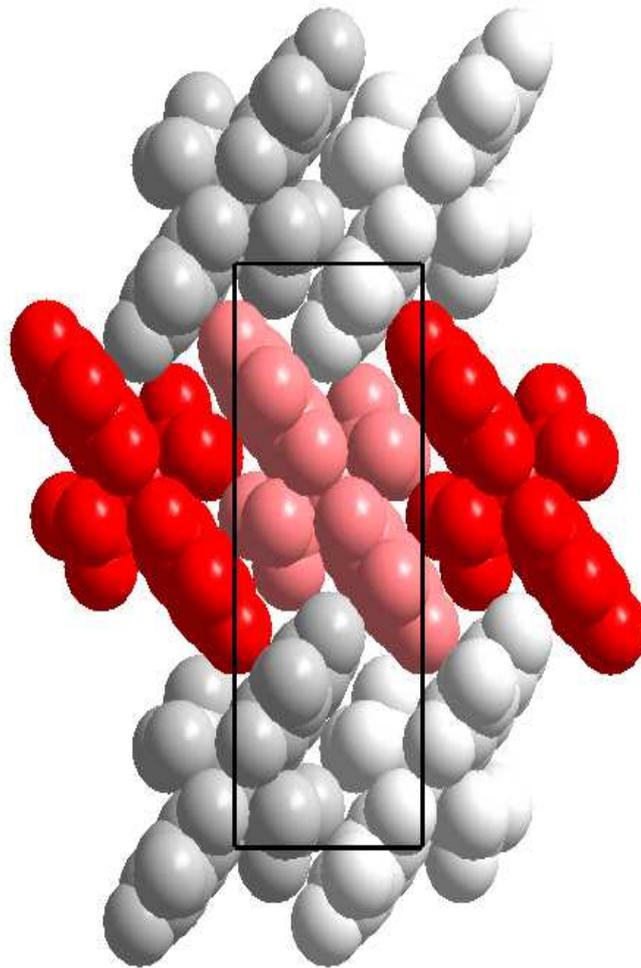


Abb. 2.7.: Stapelartige Packung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ entlang der a-Achse (Stapel sind rot bzw. grau eingefärbt) und Anordnung der Stapel parallel zur b-Achse; Blick entlang der c-Achse (auf die „Grundflächen“ der quadratischen Pyramiden der Moleküle in der abgebildeten Ebene)

Die oben genannten und in Abb. 2.7. dargestellten Ebenen sind nun in Richtung der c-Achse so angeordnet, dass immer paarweise die Pyramidenspitzen (Telluratome) oder die „Grundflächen“ der Pyramiden (Perfluororganylliganden) der Ebene einander zugewandt sind (Abb. 2.8.). Treffen bei zwei Ebenen die Pyramidenspitzen aufeinander, so sind die Ebenen um eine viertel Translationseinheit entlang der b-Achse gegeneinander verschoben. Im Falle des Aufeinandertreffens der Perfluororganyllreste sind die Ebenen hingegen um eine halbe Translationseinheit entlang der a-Achse verschoben (alternierend in die positive Richtung der Achse und ihr entgegengesetzt).

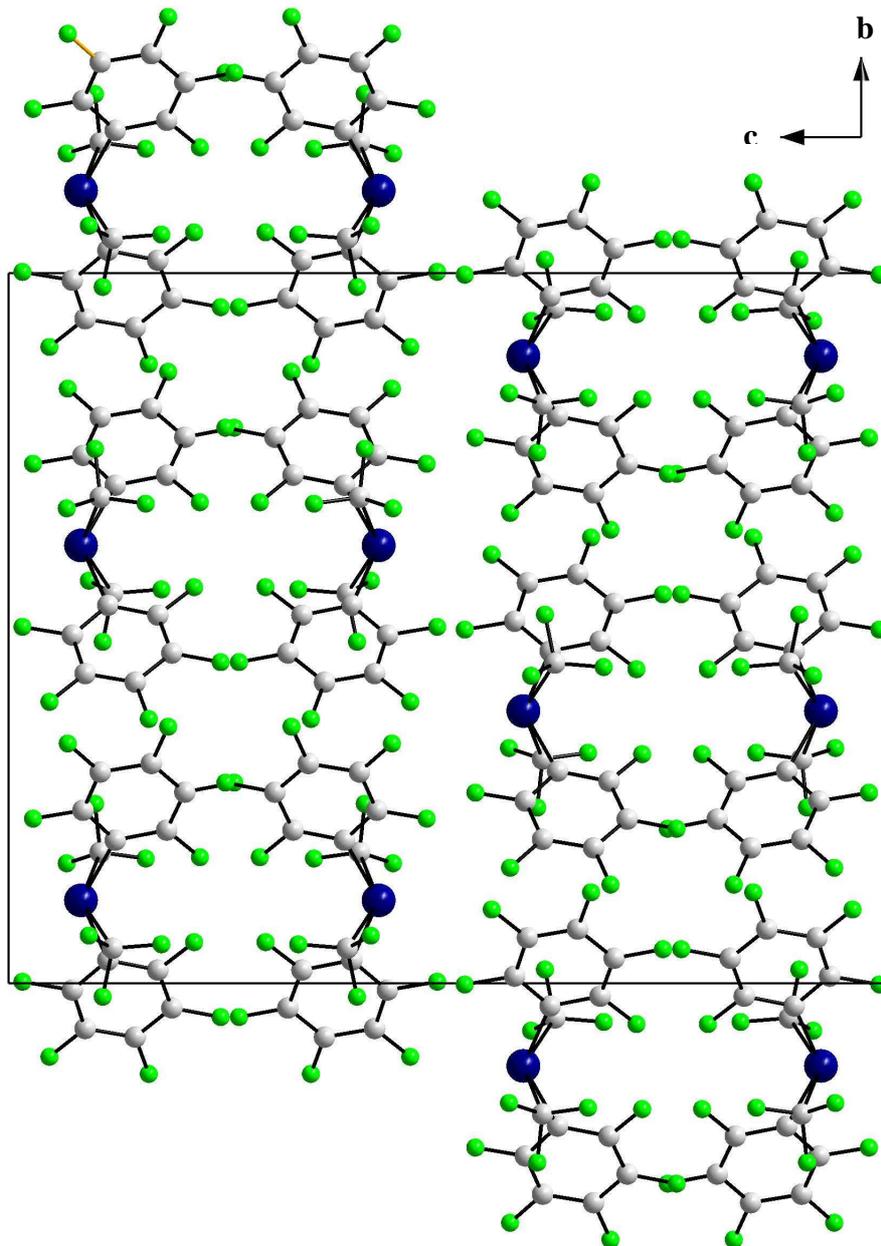


Abb. 2.8: Elementarzelle von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$; Blick entlang der a-Achse

Diese Anordnung der Moleküle in der festen Phase bedingt eine für ein Molekülgitter sehr hohe Raumauffüllung und könnte somit ein Grund für die erstaunliche Stabilität von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ gegenüber Luft sein. Ebenso lässt sich die gute Sublimierbarkeit der Substanz erklären, da nur schwache intermolekulare Kräfte wirksam sind.

Der quadratische pyramidale Aufbau des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ist allerdings nicht Folge der Packung wie beim SbPh_5 , welches je nach Lösemittel in einer quadratisch-pyramidalen oder trigonal-bipyramidalen Anordnung auskristallisiert [82, 83], sondern hat seine Ursache eindeutig in den elektronischen Zuständen des Moleküls. Die Molekülstruktur wurde mit dem Programmpaket GAUSSIAN 98 [84] nach DFT-Methoden in der Punktgruppe C_2 berechnet und die Ergebnisse der Rechnungen sind in sehr guter Übereinstimmung mit den aus der Kristallstrukturanalyse erhaltenen Parametern (Tab. 2.3)

Tab. 2.3: Experimentell bestimmte und berechnete interatomare

	Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	
	exp.	Rechnung ^a
Te1 – C11	218,8	220,7
Te1 – C21	218,5	
Te1 – C3	224,8	225,9
Te1 – C4	224,6	
C11 – Te1 – C21	136,4	136,4
C3 – Te1 – C4	145,0	144,8

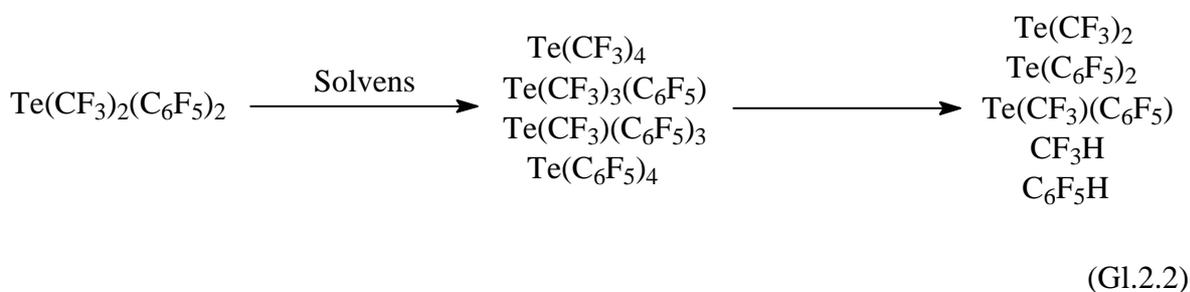
^a B3LYP 6-311 G(2d) SDD; C_2 -Symmetrie

Mit den so erhaltenen Strukturdaten wurden die Schwingungsspektren des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ als C_{2v} -symmetrisches Molekül berechnet. Auch in diesem Fall ergibt sich wiederum eine sehr gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Daten (vgl. Tab. A2; Anhang), lediglich zwei Schwingungen bei 2361 und 2553 cm^{-1} können nicht zugeordnet werden. Wahrscheinlich handelt es sich um Kombinationen verschiedener Grundtöne, die jedoch nicht weiter aufgeschlüsselt werden können, da in der betrachteten Punktgruppe C_{2v} eine Vielzahl an Kombinationen [85] erlaubt ist.

2.1.3. Verhalten von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Lösung

$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ist gut in polaren Lösemitteln mit guten Donoreigenschaften löslich, wie z.B. Acetonitril, Propionitril oder THF. Es löst sich mäßig gut in Dichlormethan und ist wenig löslich in unpolaren Lösemitteln ohne nennenswerte Donoreigenschaften wie Chloroform oder Toluol. Außerdem besitzt die Verbindung eine nur mäßige Löslichkeit in Nitromethan, einem Lösemittel, das zwar über eine hohe Polarität verfügt aber ein schwacher Donor ist. Wie unter 2.1.1 bereits erwähnt, liegen in Lösung zwei Isomere des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ vor, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Ferner geht die Substanz in Lösung eine Reihe von Reaktionen ein, die NMR-spektroskopisch beobachtet wurden und im Weiteren beschrieben werden.

$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ unterliegt in Lösung einer Dismutierung, so dass in den NMR-Spektren des gelösten Feststoffes die gleichen Verbindungen gefunden werden, die auch in der Lösung der Reaktion von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_6F_5 nachweisbar sind (Gl. 2.2). Gleichzeitig finden auch Reaktionen mit dem Lösemittel statt, die letztendlich zur Bildung von Te(II)-Verbindungen führen. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um Gleichgewichtsreaktionen, wie Untersuchungen in Propionitril nahe legen. Außerdem wird eine Konzentrationsabhängigkeit der zur Erreichung des Gleichgewichts benötigten Zeit beobachtet. So kommt es in stark verdünnten Lösungen zu einer raschen Gleichgewichtseinstellung, während konzentrierte Lösungen hierfür mehrere Tage benötigen. Ist der Zustand des Gleichgewichtes erreicht, so ist das Substanzgemisch, wie am Beispiel der Reaktionslösung gezeigt werden konnte, über mehrere Wochen stabil.



Letztendlich ist noch nicht geklärt, in welcher Beziehung die einzelnen Reaktionen zu einander stehen, ob z.B. die Dismutierungen eine Folge der Reaktion mit dem Lösemittel sind oder ihre Ursache. Die oben beschriebenen Beobachtungen gelten prinzipiell für das Verhalten von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in allen verwendeten Lösemitteln. Die Reaktionsverläufe und die Verhältnisse der gebildeten Produkte zueinander sind jedoch stark vom verwendeten Lösemittel abhängig und werden daher im Folgenden detailliert beschrieben.

In Propionitril und Acetonitril dismutiert $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ anfangs vorwiegend. Das Hauptprodukt der Dismutierung ist $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$. Daneben entsteht durch Reaktion mit dem Lösemittel $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, so dass $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in wesentlich geringerem Maße gebildet wird. Redoxprozesse spielen ebenso wie die Bildung von CF_3H nur eine untergeordnete Rolle. Werden Propionitril oder Acetonitril- d_3 als Lösemittel verwendet, so nimmt der Anteil der Te(II)-Verbindungen stetig zu, bis ein Gleichgewicht erreicht ist und eine weitere Zersetzung nur noch sehr langsam voranschreitet. $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$ können in konzentrierten Lösungen über Wochen als Hauptbestandteile des Substanzgemisches nachgewiesen werden. An Tellur(II)-Verbindungen wird vornehmlich, neben geringen Anteilen $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$ und $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ gebildet.

Wird hingegen Acetonitril als Lösemittel verwendet, so verlaufen die Zersetzungsreaktionen wesentlich schneller und vollständiger. Während die Verhältnisse der Reaktionsprodukte einen Tag nach dem Lösen in etwa mit denen in Propionitril vergleichbar sind, wird nach ca. drei Tagen die vermehrte Bildung von CF_3H beobachtet. Damit einhergehend kommt es zu einer stärkeren Zersetzung der Tellur(IV)-Verbindungen und zur Bildung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{F}_2$. Die Fluoridionen entstehen wahrscheinlich durch Difluorcarben-Abspaltung aus Trifluormethylgruppen, wenngleich Difluorcarben-Folgeprodukte nicht nachgewiesen werden konnten. Nach sieben Tagen kann keine der Tetrakis(perfluororgano)tellur(IV)-Verbindungen mehr in der Lösung detektiert werden.

Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten und -weisen der Acetonitril-Lösungen gegenüber den Propionitril- und Acetonitril- d_3 -Lösungen sind wahrscheinlich in der erhöhten Protonenacidität des Acetonitrils begründet.

Lösungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Toluol, CH_2Cl_2 und CDCl_3 zeigen ein ähnliches Reaktionsverhalten wie die Propionitrillösungen, mit der Einschränkung, dass die Reaktionen wesentlich langsamer ablaufen. In allen drei Lösemitteln überwiegen die Dismutierungen im Vergleich zu den Redoxprozessen. Die Dismutierungsreaktionen führen unter $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ -Entwicklung zur Bildung des Hauptproduktes $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$. In CDCl_3 und CH_2Cl_2 kann allerdings erst nach drei Tagen eine stärkere Zersetzung des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ detektiert werden, wobei die Reduktion von Tellur(IV)- zu Tellur(II)-Verbindungen zu diesem Zeitpunkt nur eine untergeordnete Rolle spielt. Erst nach sieben Tagen wird eine weitgehende Zersetzung des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ beobachtet, die jetzt auch vermehrt unter Redoxreaktionen abläuft. Das ^{19}F -NMR-spektroskopisch identifizierte Hauptprodukt der Redoxprozesse ist wiederum $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$, welches in weitaus höherem Maße gebildet wird als $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$ oder $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

Auch in Toluol wird anfangs fast keine Reaktion des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit dem Lösemittel beobachtet. Allerdings wird nach drei Tagen schon eine überwiegende Zersetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ beobachtet, bei der die dominante Dismutierung zur vorwiegenden Bildung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$ führt. Ebenfalls findet eine merkliche Reduktion von Tellur(IV)- zu Tellur(II)-Verbindungen statt. Das Hauptprodukt dieser Redoxprozesse ist in diesem Fall jedoch $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$, welches bevorzugt gegenüber $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ gebildet wird.

Mit Ethern reagiert $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ hingegen leicht abweichend. Die Reaktionen verlaufen wesentlich schneller, wobei die Redoxreaktionen überwiegen und eine vermehrte Bildung von CF_3H beobachtet wird. So wird in Lösungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in THF anfangs die Bildung von CF_3H und $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ zu gleichen Teilen detektiert. Als tellurhaltige Hauptprodukte der ablaufenden Prozesse werden $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$, $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$ und $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in etwa gleichen Anteilen gebildet. Daneben können, wenngleich in nur geringem Maße, auch die Produkte der Dismutierungsreaktionen nachgewiesen werden. Hierbei ist wiederum $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$ die anscheinend beständigste Verbindung und wird vermehrt gebildet.

Nach drei Tagen kann in den ^{19}F -NMR-Spektren der Lösung eine weitgehende Zersetzung des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ beobachtet werden. CF_3H und $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ sind die Hauptprodukte dieser Reaktionen und werden in etwa gleichem Maße gebildet, wobei die Bildung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ leicht überwiegt. Außerdem wird eine fast vollständige Reduktion der Tellur(IV)- zu Tellur(II)-Verbindungen gefunden. Aufgrund des von den bisher beschriebenen Lösemitteln abweichenden Reaktionsverlaufes werden die Tellur(II)-Verbindungen $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$, $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$ und $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ im Verhältnis 1:2:1 gefunden. Wie schon in Acetonitril wird

auch hier die Bildung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{F}_2$ beobachtet, während die Tetrakis(perfluororgano)tellur(IV)-Verbindungen nur noch in Spuren nachgewiesen werden können. Eine ganz ähnliche Produktverteilung wird auch beim Versuch, $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ durch Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit 2 Äquivalenten AgC_6F_5 in Glyme darzustellen, erhalten, so dass die beschriebene Reaktionsweise für Ether typisch zu sein scheint.

Auch Lösungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in CD_3NO_2 reagieren bevorzugt unter Reduktion der Te(IV)-Verbindungen zu Tellur(II)-Verbindungen. Das tellurhaltige Hauptprodukt dieser Reaktionen ist $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ während $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$ in wesentlich geringerem Maße gebildet und $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ lediglich in Spuren nachgewiesen wird. In CD_3NO_2 findet ebenfalls eine Dismutierung statt, die aber im Vergleich zu den Redoxreaktionen nur eine untergeordnete Rolle spielt. $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$ ist auch in diesem Fall das beständigste Folgeprodukt der Dismutierung und wird bevorzugt gebildet. Im Gegensatz zu den Reaktionen mit allen anderen untersuchten Lösemitteln verlaufen die Reaktionen in CD_3NO_2 nicht unter Bildung nennenswerter Mengen CF_3H oder $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$. Stattdessen werden zwei pentafluorphenylhaltige Verbindungen, $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$, ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen, die bislang noch nicht eindeutig identifiziert werden konnten.

Das Verhalten von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Lösung und die unterschiedlichen Reaktionsweisen in den einzelnen Lösemitteln kann bisher noch nicht schlüssig begründet werden. Dies liegt vor allem daran, dass nur ein Teil der gebildeten Verbindungen identifiziert werden kann. So können in den ^{19}F -NMR-Spektren der Lösungen noch eine Reihe weiterer Verbindungen detektiert werden, deren Anteil an dem entstandenen Produktgemisch zwar nur sehr gering ist, die aber an den ablaufenden Prozessen beteiligt sind. Dies zeigen aufgenommene ^{19}F -EXSY NMR-Spektren, von denen eines weiter unten besprochen wird. Des Weiteren können auch Tellurorganyle, deren Bildung nach dem bekannten Reaktionsverlauf zu erwarten wäre, nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. So müssen durch Reaktion von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit dem Lösemittel unter Bildung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und CF_3H Anionen der Lösemittelmoleküle entstehen. Diese Anionen sollten als gute Nukleophile an die Tellur(IV)-Verbindungen koordinieren. Solche Lösemittelanionen bzw. ihre Koordinations- und Folgeprodukte sind z.B. für CF_3Si -Systeme dokumentiert [86]. Die so gebildeten heteroleptischen Tellur(IV)-Verbindungen mit per- und nicht fluorierten Liganden sollten einen erheblichen Anteil an der Redoxchemie des Systems besitzen. Da Tetraorganotellur(IV)-Verbindungen in vielen Fällen nicht beständig sind, sondern unter reduktiver Eliminierung zu Tellur(II)-Verbindungen reagieren [37], ließe

sich so die nachgewiesene Reduktion der Tellur(IV)-Verbindungen erklären (Abb. 2.9). Die daraus resultierende Oxidation des Lösemittels wurde von Tyrra für Propionitril in Umsetzungen von Perfluororganosilber-Verbindungen nachgewiesen [87].

In dem hier vorliegenden Fall können jedoch nur Hinweise für einen entsprechenden Reaktionsverlauf gefunden werden, da weder die postulierten Tellur(IV)-Verbindungen TeR_nR_m ($n + m = 4$) noch die Produkte der Oxidation der Lösemittel nachgewiesen werden konnten. Des Weiteren lassen sich auf diese Art zwar die Reaktionen mit Nitrilen und Ethern erklären, in anderen Lösemitteln wie etwa Chloroform ist dieser Reaktionsablauf dagegen unwahrscheinlich.

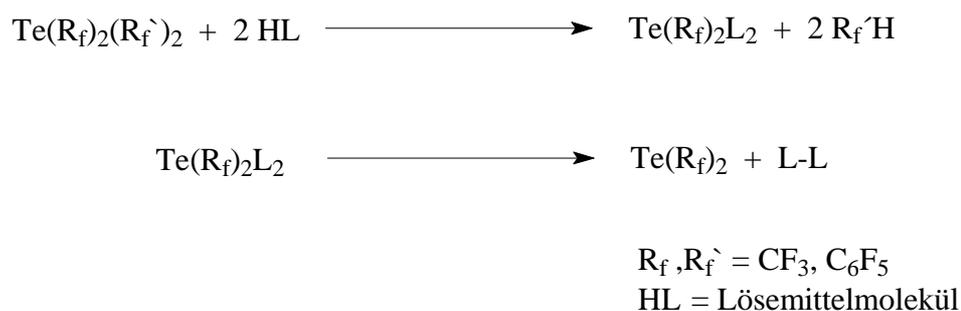
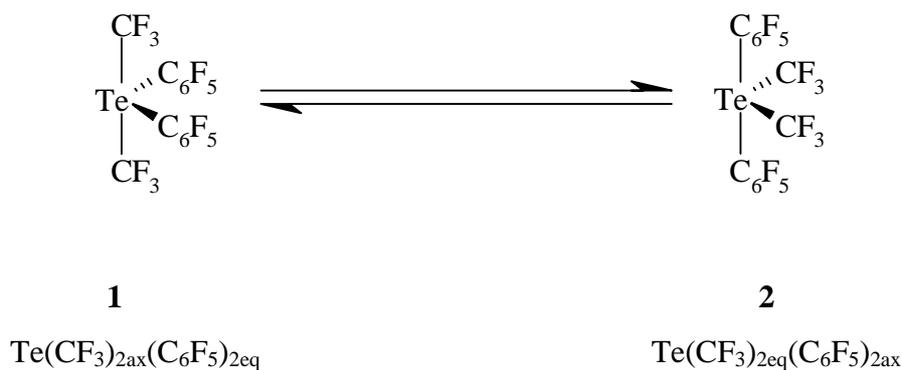


Abb. 2.9: Wahrscheinlicher Mechanismus der Reduktion der Tellur(IV)- zu Tellur(II)-Verbindungen

Abgesehen von den Reaktionen mit dem Lösemittel, besitzt $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ noch weitere ungewöhnliche Eigenschaften. Eine von ihnen ist das Auftreten von zwei Isomeren in Lösung, obwohl im festen Zustand nur ein Isomer kristallin erhalten wird. Wie unter 2.1.1. schon erwähnt, lassen sich die erhaltenen NMR-Daten plausibel durch zwei pseudo-trigonal-bipyramidale Molekülstrukturen interpretieren. Während in einem Isomer die Trifluormethylgruppen die axialen Positionen einnehmen, besetzen sie in dem anderen die äquatorialen (Abb.2.10).

Abb.2.10 : Die beiden Isomere des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

Die Isomere befinden sich miteinander im Gleichgewicht, wie ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen. So wird eine Lösemittel- und Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage gefunden (Tab.2.4), und ^{19}F -EXSY-NMR-Experimente belegen, dass zwischen den Isomeren ein chemischer Austausch stattfindet.

Auffallend bei der Lösemittelabhängigkeit des Gleichgewichtes ist, dass der Anteil von Isomer **1** in den unpolaren Lösemitteln wesentlich höher ist als der des Isomers **2**. Da $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in den unpolaren Lösemitteln wesentlich beständiger ist, liegt der Schluss nahe, dass Isomer **2** die reaktivere Verbindung ist, die die Zersetzungsprozesse initialisiert. Die Beobachtung, dass bevorzugt die Pentafluorphenylgruppen mit dem Lösemittel reagieren (außer in Ethern), stützt diese Annahme. Falls Isomer **2** trigonal-bipyramidal aufgebaut ist, befinden sich die C_6F_5 -Gruppen in axialer Position und bilden mit dem Zentralatom eine reaktive 4e-3c-Bindung.

Tab.2.4: Lösemittel- und Temperaturabhängigkeit des Isomerenverhältnisses von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

Lösemittel	T [K]	$\text{Te}(\text{CF}_3)_{2\text{ax}}(\text{C}_6\text{F}_5)_{2\text{eq}}$	$\text{Te}(\text{CF}_3)_{2\text{eq}}(\text{C}_6\text{F}_5)_{2\text{ax}}$
		1	2
Toluol	298	9,6	1
CDCl_3	298	7,0	1
CH_2Cl_2	298	5,6	1
CD_3NO_2	298	3,5	1
EtCN	303	2,5	1
EtCN	298	2,7	1
EtCN	253	4,2	1
MeCN	298	2,8	1
THF	298	2,7	1

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage wurde in Propionitril in einem Temperaturbereich von 213 bis 303 K untersucht. Zwischen 303 und 253 K wird wie erwartet eine stetige Zunahme des Isomers **1** beobachtet, da es sich um das thermodynamisch günstigere Isomer handelt. Im Bereich zwischen 253 und 213 K ist dieser Trend nicht mehr erkennbar, da die Signale des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit anderen Resonanzen überlagern.

Für $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ wird eine ähnlich starke Lösemittel- und Temperaturabhängigkeit der ${}^2J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstanten der Trifluormethylgruppen gefunden (Tab.2.5 und 2.6), wie sie auch für andere Perfluoralkyltellur-Verbindungen beschrieben ist [88, 89]. Dieser Effekt wird in der Literatur durch eine Adduktbildung mit dem Lösemittel erklärt [88], die wahrscheinlich auch in diesem Fall vorliegt. Im Weiteren werden nur die ${}^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Trifluormethylgruppen betrachtet, da für die Pentafluorphenylgruppen keinerlei Kopplungskonstanten bestimmt werden konnten und die Signale oftmals überlagern, was eine sinnvolle Dokumentation und Interpretation der Daten deutlich erschwert.

Tab. 2.5: ^{19}F -NMR chemische Verschiebungen und $^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstanten ($\text{Te}-\text{CF}_3$) der beiden Isomere des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in unterschiedlichen Lösemitteln

Lösemittel	1		2	
	δ	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te})$ [Hz]	δ	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te})$ [Hz]
CD_3NO_2	-59,3	50	-49,0	$\leq 10^{\text{a}}$
$\text{MeCN}-d_3$	-57,7	85	-48,4	16^{b}
EtCN	-57,7	68	-48,4	17^{b}
THF	-58,4	78	-49,3	28
CH_2Cl_2	-59,7	25	-49,1	27
CDCl_3	-58,3	57	-47,6	47
Toluol	-60,1	^c	-49,1	16^{b}

^a: Bestimmung durch ^{19}F - ^{125}Te HMBC NMR-Experiment; ^b: nur die äußeren Linien des Satellitenspektrums sind erkennbar, die Kopplung wurde durch Vergleich mit dem Hauptsignal berechnet; ^c: das Satellitenspektrum wird vollständig vom Hauptsignal überlagert

Auch wenn die Daten in Tab.2.5 für eine Adduktbildung mit dem Lösemittel sprechen, so können doch die ^{19}F -NMR chemischen Verschiebungen und die Beträge der $^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstanten nicht direkt mit der Dielektrizitätskonstanten oder der Donorstärke der entsprechenden Lösemittel in Zusammenhang gebracht werden. Ebenfalls sind die chemischen Verschiebungen der CF_3 -Gruppen von der Wahl des Lösemittels abhängig. Die Änderungen sind hier jedoch gerade für Isomer **2** nur äußerst gering (Tab. 2.5).

Die temperaturabhängige ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Propionitril (Tab. 2.6) zeigt eine sehr starke Abhängigkeit des Betrags der $^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstanten von der Temperatur für Isomer **1**. Im untersuchten Temperaturbereich von 213 bis 303 K erfährt er eine Änderung von 177 Hz (213 K) zu 69 Hz (303 K). Die ^{19}F -NMR chemische Verschiebung unterliegt ebenfalls einer Temperaturabhängigkeit, die allerdings nur schwach ausgeprägt ist. Für **2** sind die ^{19}F -NMR chemische Verschiebung und der Betrag der $^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstanten hingegen praktisch unabhängig von der Temperatur. Das Multiplett der Trifluormethylgruppen wird im gesamten Temperaturbereich zwischen -48,2 und -48,4 ppm detektiert. Bei keiner Messung konnte der

Betrag der ${}^2J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstanten bestimmt werden, da er so gering ist, dass die ${}^{125}\text{Te}$ -Satelliten vollständig unter dem Hauptsignal verschwinden, welches etwa eine Breite von 35 – 40 Hz besitzt. Sollten die Beträge der Kopplungskonstanten doch temperaturabhängig sein, so kann die Änderung im untersuchten Bereich nur äußerst gering sein.

Tab.2.6: : Temperaturabhängigkeit der ${}^{19}\text{F}$ -NMR chemische Verschiebungen, ${}^2J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te})$ - und ${}^1J({}^{19}\text{F} - {}^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten der beiden Isomere von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Propionitril

T [K]	1			2		
	δ	${}^2J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te})$ [Hz]	${}^1J({}^{19}\text{F} - {}^{13}\text{C})$ [Hz]	δ	${}^2J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te})$ [Hz]	${}^1J({}^{19}\text{F} - {}^{13}\text{C})$ [Hz]
213	-56,1	177	415	-48,2	-	-
223	-56,3	171	412	-48,2	-	-
233	-56,5	156	409	-48,3	-	376
243	-56,7	144	-	-48,3	-	-
253	-56,9	130	407	-48,3	-	-
263	-57,1	117	407	-48,4	-	-
273	-57,3	103	405	-48,4	-	-
283	-57,5	91	402	-48,4	-	-
293	-57,6	79	401	-48,4	-	384
303	-57,8	69	400	-48,4	-	394

Ferner wird für beide Isomeren eine Änderung der ${}^1J({}^{19}\text{F} - {}^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten bei Änderung der Temperatur beobachtet. Bei Isomer **1** ändert sich der Betrag der Kopplungskonstanten kontinuierlich von 415 Hz bei 213 K auf 400 Hz bei 303 K. Für **2** wird ein gegenläufiger Trend gefunden, der Betrag der ${}^1J({}^{19}\text{F} - {}^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Änderung des Betrags der Kopplungskonstanten scheint in diesem Fall allerdings nicht kontinuierlich zu sein. So beträgt ${}^1J({}^{19}\text{F} - {}^{13}\text{C})$ bei 233 K 376 Hz, während bei 293 und 303 K Beträge von 384 bzw. 394 Hz bestimmt werden können. Dies bedeutet, dass die Änderung des Betrages der Kopplungskonstanten im Temperaturbereich von 233 bis 293 K etwa genauso groß ist, wie bei einer Erhöhung der Temperatur von 293 auf 303 K. Eine genauere Analyse dieses Phänomens konnte bislang nicht erfolgen, da nur drei

Messwerte zur Verfügung stehen. Die geringe Anzahl an Messwerten ist in der Vielzahl der Signale im relevanten Bereich der Spektren, die das ^{13}C -Satellitenspektrum überlagern, begründet.

Für das Hauptisomer $\text{Te}(\text{CF}_3)_{2\text{ax}}(\text{C}_6\text{F}_5)_{2\text{eq}}$ (**1**) lassen sich noch weitere Hinweise darauf finden, dass es in Lösung eine pseudo-trigonal-bipyramidale Struktur besitzt, in der die CF_3 -Gruppen die axialen und die C_6F_5 -Gruppen die äquatorialen Positionen einnehmen. So wird NMR-spektroskopisch eine Reihe von Phänomenen gefunden, die auch schon für Bis(fluorphenyl)-Te(IV)-Dihalogenide beschrieben wurden [48]. In Abhängigkeit von Lösemittel und Temperatur wird eine Aufspaltung der Resonanzen der *ortho*- und *meta*-Fluoratome in jeweils zwei Signale beobachtet. Diese zusätzliche Aufspaltung ist die Folge einer gehinderten Rotation der Pentafluorphenylgruppen um die Te-C-Bindungsachse, die zu einer magnetischen Inäquivalenz der *ortho*- und *meta*-Fluoratome führt. In CD_3NO_2 , CH_2Cl_2 , CDCl_3 und Toluol werden schon bei Raumtemperatur jeweils zwei Signale für die *ortho*- und *meta*-Fluoratome der C_6F_5 -Gruppen gefunden, während in Acetonitril, Propionitril und THF nur ein Signal detektiert wird. Lösungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Propionitril zeigen erst bei Temperaturen von kleiner oder gleich 273 K fünf Signale im chemischen Verschiebungsbereich der Pentafluorphenylgruppen. Erwartungsgemäß zeigen die Signale der *ortho*- und *meta*-Fluoratome eine unterschiedliche Koaleszenstemperatur. Überraschend, und bislang nicht erklärbar, ist hingegen die Tatsache, dass die Resonanzen der *meta*-Fluoratome bei 293 K koaleszieren während jene der *ortho*-Fluoratome schon bei 283 K die Koaleszenstemperatur erreicht haben, obwohl die Differenz der chemischen Verschiebungen bei den Signalen der *ortho*-Fluoratome größer ist als bei denen der *meta*-Fluoratomen. Da die Resonanzsignale der *meta*-Fluoratome kurz vor Erreichen der Koaleszenstemperatur ungewöhnlich breit werden, spielen hier womöglich noch Effekte eine Rolle, die bislang noch nicht erkannt wurden.

Im Einklang mit der Literatur steht ebenfalls, dass magnetisch nicht mehr äquivalente *ortho*-Fluoratome unterschiedliche Kopplungskonstanten für die $^3\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te})$ -Kopplung besitzen [48]. So können in den ^{19}F -NMR-Spektren von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in CDCl_3 , für eine der beiden *ortho*- ^{19}F -Resonanzen von **1** die Tellur-Satelliten als Schultern auf dem Hauptsignal erkannt werden, während sie bei der zweiten vom Hauptsignal überlagert werden. In den anderen Lösemitteln deutet sich dies ebenfalls an, teilweise scheint sogar die $^3\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te})$ -

Kopplungskonstante so groß zu sein, dass Hauptsignal und Satellitenspektrum nebeneinander aufgelöst sind. Die betrachteten Signale überlagern allerdings in allen Fällen mit anderen Signalen, so dass eine präzisere Aussage nicht möglich ist.

Gegenstand weiterer Untersuchungen war die Frage, ob zwischen den beiden Isomeren des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ein intra- oder intermolekularer Austausch vorliegt. Die in Lösung beobachtete Dismutierung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ spricht für einen intermolekularen Austausch zwischen den beiden Isomeren, da nur so die Bildung der anderen Tetrakis(perfluororgano)tellur(IV)-Verbindungen erklärt werden kann. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden 2D ^{19}F -EXSY NMR-Spektren von unterschiedlich konzentrierten Propionitrillösungen des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ aufgenommen. Zusätzlich wurden noch weitere Messungen an CDCl_3 - und CD_3NO_2 -Lösungen vorgenommen. Es wurde vorwiegend der Bereich der Trifluormethylgruppen untersucht, da dort weniger Überlagerungen der Signale unterschiedlicher Verbindungen beobachtet wurden, und der zu untersuchende Bereich der chemischen Verschiebung wesentlich kleiner ist als der der Pentafluorphenylgruppen.

Es zeigt sich, dass ein chemischer Austausch zwischen den beiden Isomeren nur in Acetonitril, Propionitril und Nitromethan- d_3 nachgewiesen werden kann, wobei die Austausch-Crosspeaks von nur geringer Intensität sind. In CDCl_3 muss ebenfalls ein chemischer Austausch stattfinden, da sich auch in diesem Lösemittel die Produkte der Dismutierung nachweisen lassen, welcher aber so langsam von statten geht, dass er NMR-spektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden kann. Diese starke Lösemittelabhängigkeit der Austauschreaktion ist auch ein Indiz für einen intermolekularen Austausch, da ein intramolekularer Mechanismus nicht in dem Maße vom Lösemittel beeinflusst werden sollte. Des Weiteren zeigen die Messungen, dass der Austauschprozess zwischen den beiden Isomeren entscheidend für die Geschwindigkeit der Dismutierungs- und Zersetzungsreaktionen ist.

Die konzentrationsabhängigen Messungen der Lösungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in CD_3CN ergeben, dass die relativen Integrale der Austausch-Crosspeaks mit steigender Konzentration der Lösung größer werden, was ebenfalls für einen intermolekularen Mechanismus spricht. Allerdings ist das so erhaltene Ergebnis nur ein weiteres Indiz für das Vorliegen eines intermolekularen Austauschvorgangs zwischen den beiden Isomeren, wie nachfolgend dargelegt wird.

Die relativen Integrale werden durch Division der Integrale der Crosspeaks durch die Integrale der Diagonalpeaks bestimmt, wodurch bei jeder Messung zwei Werte für die relativen Integrale der Crosspeaks erhalten werden. Als Maß für Varianz der Messungen wird der Quotient der Diagonalpeaks verwendet, der konzentrationsunabhängig sein sollte. Die Zunahme der relativen Integrale liegt bei ca. 10 – 20 % bei einer Verdopplung der Konzentration, was einer sehr kleinen, aber immer noch deutlichen Steigerung entspricht. Werden allerdings die absoluten Zahlen der Varianz der relativen Integrale mit der Varianz der Quotienten der Diagonalpeaks verglichen, so stellt sich heraus, dass die Varianz der Quotienten der Diagonalpeaks wesentlich größer ist. Dies liegt vor allem an den im Vergleich zu den Integralen der Diagonalpeaks sehr kleinen Crosspeak-Integralen, so dass der Quotient aus beiden ebenfalls sehr klein ist. Da aber der Vergleich der relativen Crosspeak-Integrale der einzelnen Messungen ausnahmslos zu dem Ergebnis führt, dass der chemische Austausch bei steigender Konzentration zunimmt, ist es zulässig, dies als Indiz für einen intermolekularen Austauschprozess zu werten, wenn es auch kein eindeutiger Nachweis mehr ist.

Die Aussagekraft der Messergebnisse wird zusätzlich durch weitere in den Lösungen ablaufende Austauschreaktionen herabgesetzt, da die beiden Isomere nicht nur mit sich selbst, sondern auch mit anderen Verbindungen im Gleichgewicht stehen, deren Einfluss auf das System nicht bekannt ist. Abbildung 2.11 zeigt einen Ausschnitt aus einem ^{19}F -EXSY NMR-Spektrum für den chemischen Verschiebungsbereich der Trifluormethylgruppen. Aus dem Spektrum ist sofort ersichtlich, dass eine Vielzahl von Austauschprozessen in der Lösung abläuft. Die Quintetts bei -58,1 (1) und -48,8 ppm (2) können den Trifluormethylgruppen der Isomere **1** und **2** des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ zugeordnet werden. Die Multipletts bei -39,8 (3a) und -55,1 ppm (3b) entsprechen der äquatorialen und den axialen CF_3 -Gruppen des $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$. Das Singulett bei -45,9 (4) und das Quintett bei -55,5 (5) können $\text{Te}(\text{CF}_3)_4$ bzw. $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zugeordnet werden. Die restlichen Signale (6 – 9) gehören allesamt zu nicht identifizierten Verbindungen. In dem Spektrum ist zu erkennen, dass kein nachweisbarer chemischer Austausch zwischen den Tetrakis(perfluororgano)tellur(IV)-Verbindungen stattfindet, mit Ausnahme von $\text{Te}(\text{CF}_3)_4$ und $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$. Die intensivsten Crosspeaks bilden die Signale der inäquivalenten CF_3 -Gruppen des $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$. Für die relativen Integrale dieser Crosspeaks wird keine Konzentrationsabhängigkeit gefunden, so dass in diesem Fall von einem intramolekularen Austauschprozess wie der Berry-Pseudorotation ausgegangen werden kann. Ebenfalls ist

erkennbar, dass die beiden Isomere des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ einem chemischen Austausch unterliegen (umrandete Crosspeaks). Außerdem werden noch Crosspeaks der $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Isomere mit einem sehr breiten Signal bei -47,4 (6) ppm und einem weiteren Signal bei -55,2 ppm (7), welches von dem ^{125}Te -Satellitenspektrum der axialen CF_3 -Gruppe des $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$ überlagert wird, detektiert.

Darüber hinaus kann davon ausgegangen werden, dass noch weitere Austauschprozesse ablaufen, die allerdings so langsam sind, dass sie in den Messungen nicht nachgewiesen werden können. Diese Austauschvorgänge müssen vorhanden sein, da mit einer Ausnahme kein chemischer Austausch, weder direkt noch indirekt, zwischen den Tetrakis(perfluororgano)tellur(IV)-Verbindungen nachgewiesen wurde, die Verbindungen jedoch alle aus $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ entstehen.

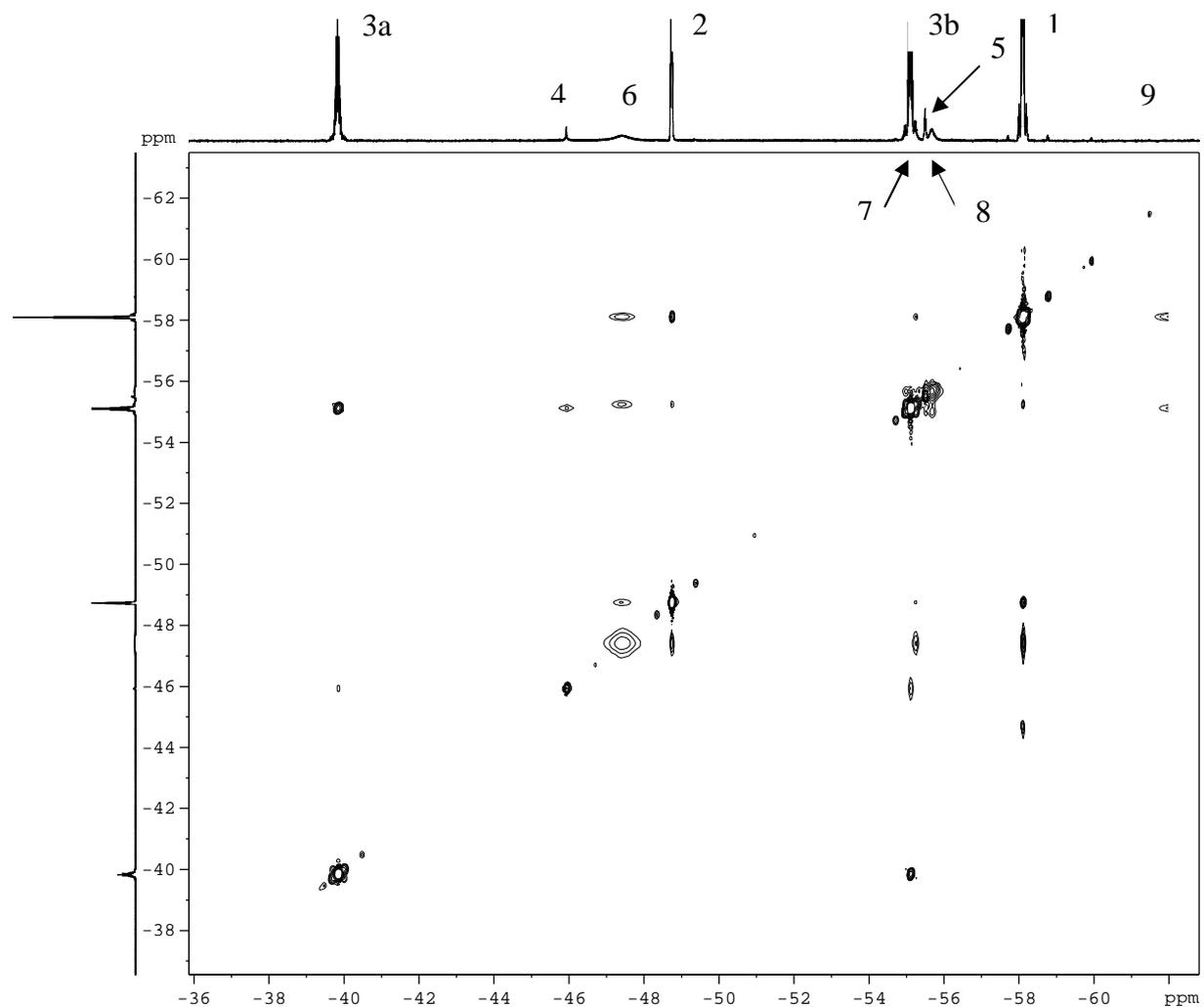


Abb. 2.10: Ausschnitt aus dem ^{19}F -EXSY-NMR-Spektrum von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in CD_3CN ;

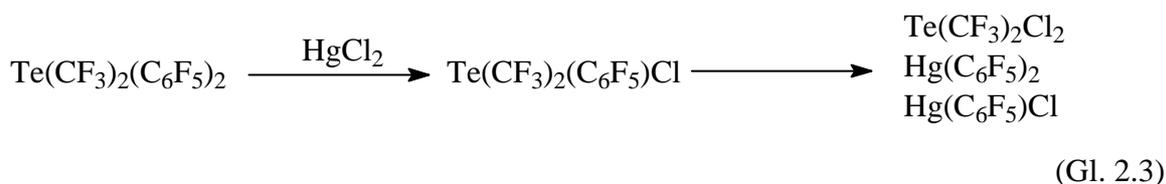
1: $\text{Te}(\text{CF}_3)_{2\text{ax}}(\text{C}_6\text{F}_5)_{2\text{eq}}$; 2: $\text{Te}(\text{CF}_3)_{2\text{eq}}(\text{C}_6\text{F}_5)_{2\text{ax}}$; 3a: $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5) - \text{CF}_{3\text{ax}}$;

3b: $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5) - \text{CF}_{3\text{eq}}$; 4: $\text{Te}(\text{CF}_3)_4$; 5: $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$; 6 – 9: nicht identifiziert

2.1.4. Reaktionsverhalten von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

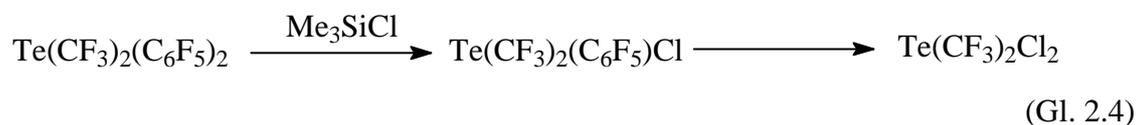
Aufgrund des beobachteten Verhaltens von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Lösung werden Ligandenaustausch-Reaktionen mit der Verbindungen durchgeführt, um zu prüfen, ob in Abhängigkeit vom Lösemittel ein bevorzugter Austausch der CF_3 - oder der C_6F_5 -Gruppen erfolgt. Es werden Reaktionen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit äquimolaren Mengen HgCl_2 in Propionitril und THF durchgeführt sowie mit einem Überschuss Me_3SiCl in Propionitril.

Bei allen Umsetzungen zeigt sich, dass nur die Pentafluorphenylgruppen übertragen werden. Die Reaktionen mit HgCl_2 führen in beiden Lösemitteln zur Bildung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ und verlaufen über das Zwischenprodukt $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ (Gl. 2.3). Die Verbindung wird auch bei der Reaktion von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit einem Äquivalent AgC_6F_5 nachgewiesen. Die Verbindung kann in diesem Fall nur ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, da sie bis zur Aufnahme eines 2D ^{19}F - ^{125}Te -HMBC NMR-Experimentes schon fast vollständig zu $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ reagierte. Da aber das Folgeprodukt $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ sowohl ^{19}F - als auch ^{125}Te -NMR-spektroskopisch eindeutig identifiziert werden kann, ist davon auszugehen, dass es sich bei der Zwischenstufe um $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ handelt.



Die Reaktionen verlaufen in beiden Lösemitteln ähnlich, allerdings kann festgestellt werden, dass die Umsetzung in EtCN sehr selektiv verläuft, während es in THF zur merklichen Bildung von Nebenprodukten kommt. Da die meisten Nebenprodukte auch bei der Reaktion von THF mit $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ gefunden werden, ist wahrscheinlich die schnellere Zersetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in THF hierfür verantwortlich. Nicht verständlich ist hingegen, dass $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ bei den Umsetzungen in EtCN im Verhältnis 1:2 entstehen und bei der Reaktion in THF $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ sogar nur als Nebenprodukt entsteht, obwohl äquimolare Mengen der Edukte eingesetzt wurden.

Die Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit Me_3SiCl in Propionitril zeigt, dass auch in diesem Fall nur die C_6F_5 -Gruppen übertragen werden. Die Reaktion führt ebenfalls über das Zwischenprodukt $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ zur Bildung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ (Gl. 2.4).



In den ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionslösung kann die Bildung von $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ nicht nachgewiesen werden, stattdessen wird das Resonanzsignal von $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ detektiert. $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ entsteht wahrscheinlich durch Reaktion mit dem Lösemittel. Die dabei gebildeten Anionen der Lösemittelmoleküle koordinieren vermutlich an das Trimethylsilylfragment, so dass ein Tetraorganosilan Me_3SiR gebildet wird. Auch dieser Reaktionsverlauf ist überraschend, da die entsprechenden Umsetzungen von $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ mit HgCl_2 ähnlich den hier beschriebenen Versuchen verlaufen, während Umsetzungen mit Me_3SiCl selektiv zur Bildung von $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ führen [46].

Außer den Ligandenaustauschreaktionen wurde auch eine Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit elementarem Quecksilber durchgeführt. Die Reaktion verläuft sehr unspezifisch. Es können zwar die erwarteten Produkte der Redoxreaktionen $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$, $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$, $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ sowie $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ nachgewiesen werden, allerdings kann keine Selektivität in der oxidativen Übertragung der Perfluororgano-Gruppen gefunden werden. Neben diesen Verbindungen wird außerdem eine Vielzahl weiterer Produkte gebildet, die zum großen Teil nicht identifiziert werden können. Bei den unbekanntem Verbindungen handelt es sich teilweise um Hauptprodukte der Reaktion. Des Weiteren finden sich in den ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionslösung keine Hinweise auf die Bildung der Verbindung $\text{Hg}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$.

2.1.5. Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}$

Wie unter 2.1.3. beschrieben, ist $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$ das Hauptprodukt der Dismutierung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Lösung. Die Verbindung kristallisiert aus CDCl_3 als $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}$ in Analogie zu $\text{Te}(\text{CF}_3)_4$, welches aus einer Mischung von DMF und *n*-Pentan (Verhältnis 1:100) als $[\text{Te}(\text{CF}_3)_3 \cdot \text{DMF}(\mu\text{-F})]_\infty$ kristallisiert [80]. Der Übergang in die feste Phase vollzieht sich vermutlich unter Abspaltung von Difluorcarben.

$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P-4_2/c$ (Nr.112) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung bildet in der festen Phase kein reines Molekülgitter, sondern liegt bedingt durch starke intermolekulare Wechselwirkungen über $\text{Te} - \text{F} - \text{Te}$ -Brücken tetramer vor. Die Molekülstruktur ist auf den ersten Blick pseudo-trigonalbipyramidal (Abb. 2.12).

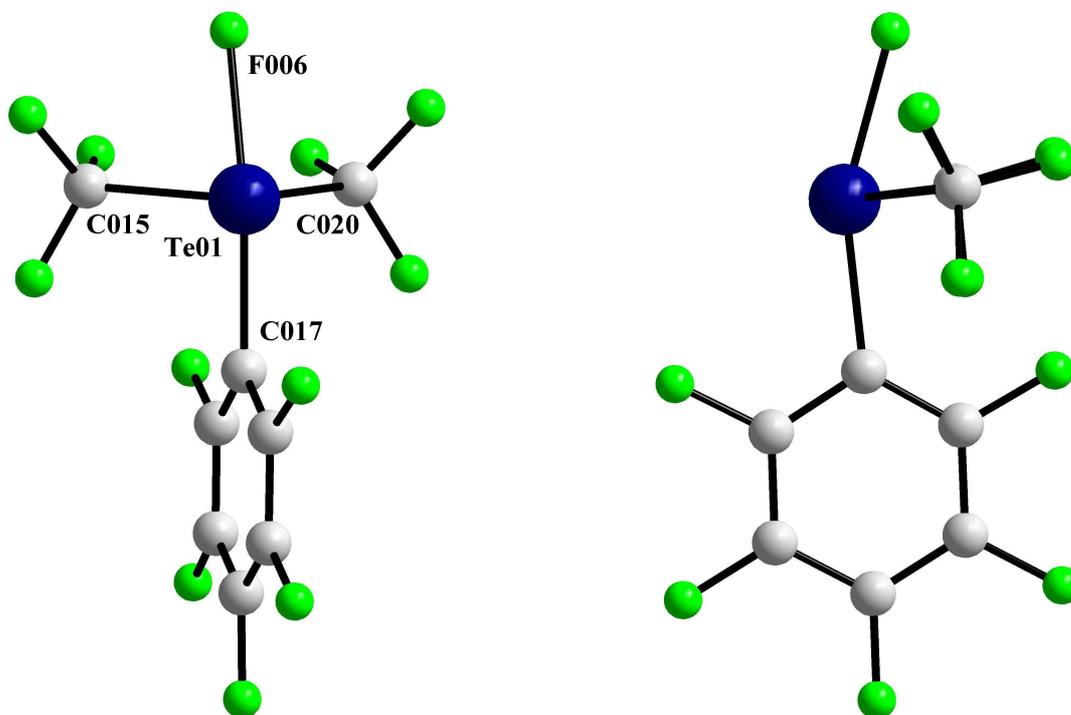


Abb. 2.12: Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}$ und Benennung der Atome

Die CF_3 -Gruppen besetzen hierbei die äquatorialen Positionen, die C_6F_5 -Gruppe und das Fluoratom die axialen. Die $\text{Te} - \text{C}$ -Abstände der Trifluormethylgruppen sind mit 220,4 bzw. 221,2 pm vergleichbar mit den $\text{Te} - \text{C}$ -Abstände äquatorialer CF_3 -Gruppen in den Derivaten $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Halogenatom}$) [79, 90, 91]. Der $\text{Te} - \text{C}$ -Abstand der C_6F_5 -Gruppe ist mit 216,4 pm hingegen deutlich kürzer als die üblichen $\text{Te} - \text{C}$ -Abstände axialer Pentafluorphenylgruppen (Tab. 2.2). Die nach dem VSEPR-Modell unwahrscheinliche apikale Lage der Pentafluorphenylgruppe sowie der ungewöhnlich lange $\text{Te} - \text{F}$ -Abstand von 218 pm (Tab. 2.7; 2.8) deuten jedoch schon an, dass die alleinige Betrachtung der Molekülstruktur eines einzelnen Moleküls nicht zulässig ist. Die Koordinationssphäre des Tellurs wird durch Bindung zu einem weiteren Fluoratom eines benachbarten Moleküls erweitert, so dass sich eine Ψ -oktaedrische bzw. quadratisch-pyramidale Koordination des Tellurs ergibt (Abb. 2.13).

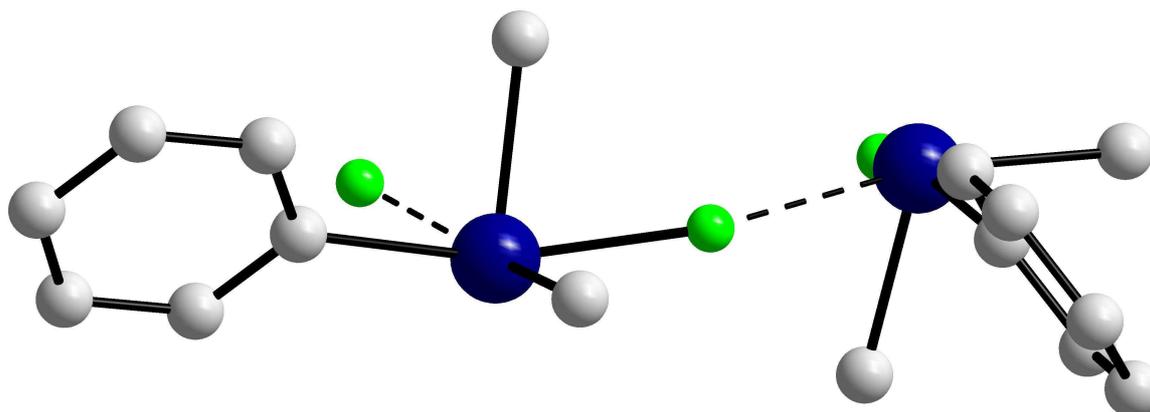


Abb. 2.13: Ψ -oktaedrische Koordination des Telluratome durch intermolekulare $\text{Te} - \text{F}$ -Wechselwirkungen

Bedingt durch seine Stellung im Periodensystem der Elemente neigt Tellur, insbesondere in der Oxidationsstufe +IV, zu einer Erweiterung seiner Koordinationssphäre, wodurch oftmals eine (Ψ -)oktaedrische Umgebung des Tellurs erreicht wird. Während bei Verbindungen des Typs R_2TeX_2 ($\text{X} = \text{Halogen, Pseudohalogen}$) in der Regel die in der Gasphase und in Lösung vorliegende Ψ -trigonal-bipyramidale Molekülstruktur auch im Festkörper noch klar erkennbar ist und die intermolekularen Wechselwirkungen zumeist schwach sind, wird bei den Verbindungen RTeX_3 und R_3TeX oftmals ein Übergang von der aus Molekülen aufgebauten Festkörperstruktur zu eher ionischen bzw. polymeren Strukturen beobachtet.

Tab. 2.7: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°]

Te01 – C017	216,4	C017–Te01–F006	158,6
Te01 – C015	220,4	C020–Te01–C015	101,4
Te01 – C020	222,1	C020–Te01–F006`	160,5
Te01 – F006	218,0	C015–Te01–F006`	73,2
Te01 – F006`	249,2	C015–Te01–C017	91,0
		C015–Te01–F006	75,2

Dies ist auch im $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}$ der Fall. Der Te – F-Abstand ist ca. 20 pm länger und der intermolekulare Te – F-Abstand etwa 40 pm kürzer als in den Verbindungen R_2TeF_2 ($\text{R} = \text{CF}_3$ [79], C_6F_5 [92]) und in etwa mit den Abständen in $[\text{Te}(\text{CF}_3)_3 \cdot \text{DMF}(\mu\text{-F})]_\infty$ [82] vergleichbar (Tab. 2.2; 2.8). Im Gegensatz zu diesem, welches durch Koordination eines DMF-Moleküls leicht verzerrt oktaedrisch umgeben ist, verfügt $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}$ über ein sterisch aktives freies Elektronenpaar, so dass das Tellur Ψ -oktaedrisch umgeben ist. Die quadratisch-pyramidale oder auch Ψ -oktaedrische Koordination ist ein bei Tellurverbindungen weit verbreitetes Strukturmotiv. Sie findet sich in den pentakoordinierten Telluraten, wie z.B. des Typs $[\text{CF}_3\text{TeX}_4]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}$) [93] und wurde Schwingungs- und NMR-spektroskopisch für $[\text{TeF}_5]^-$ [94] nachgewiesen. Sie wird allerdings auch in neutralen Tellur(IV)-Verbindungen wie z.B. TeF_4 [95], $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{F}_3$ [96] oder auch $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_3$ [97] beobachtet, wobei erstere polymere Strukturen bilden, während $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_3$ als Dimer vorliegt.

Tab. 2.8: ausgewählte intra- und intermolekulare Abstände in Tellur(IV)-Fluoriden

	$[\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-F})]_4$	$[\text{Te}(\text{CF}_3)_3 \cdot \text{DMF}(\mu\text{-F})]_\infty$	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{F}_2$	$\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{F}_2$
Te – F	218,0	213,8	197,2 – 198,0	193,2 – 199,0
Te...F`	249,2	256,6		284,6 / 295,2
Te – C	220,3 / 222,1 (CF_3) 216,5 (C_6F_5)	220,9 – 226,0	218,1 – 219,1	207,7 – 215,7
		[80]	[81]	[92]

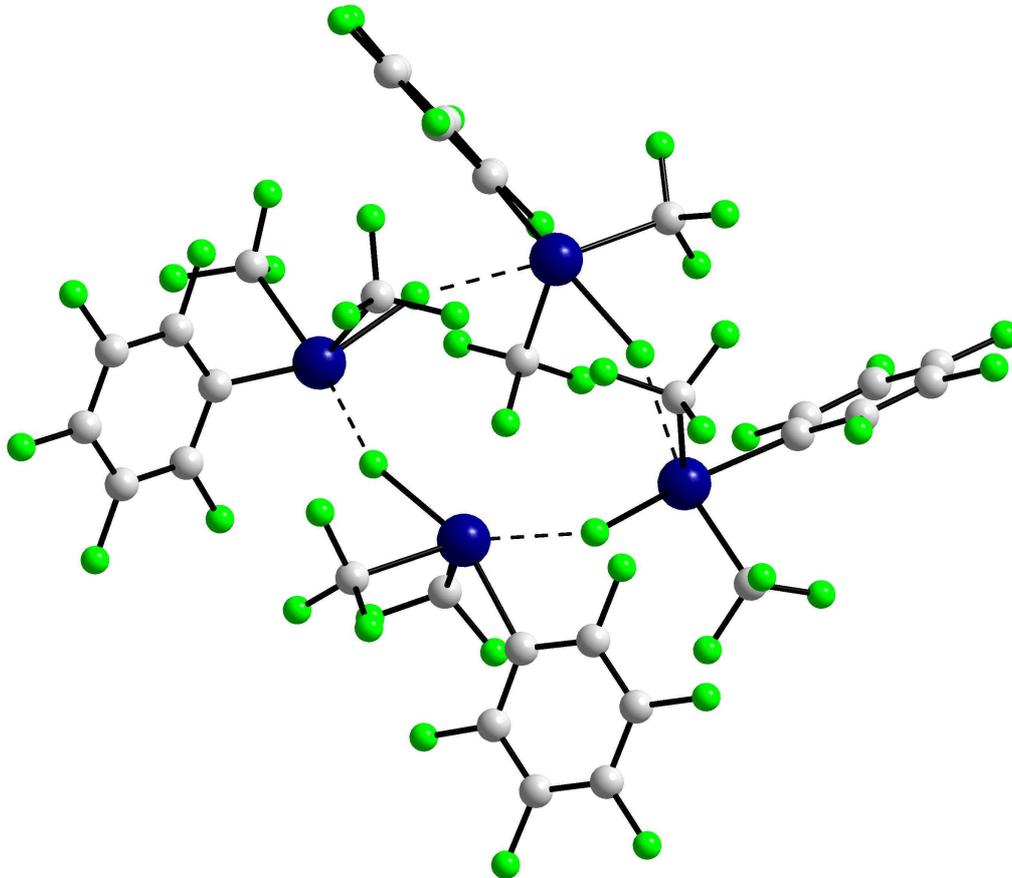


Abb. 2.14: Tetramerer Aufbau von $[\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}]_4$

$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}$ liegt hingegen tetramer vor (Abb. 2.14), wobei die Anordnung und Verknüpfung der einzelnen Moleküle mit der des $[\text{TePh}_3]\text{OCN}$ [98] vergleichbar ist, wobei in letzterem zwei Telluratome der tetrameren Einheit oktaedrisch koordiniert sind, da zwei Cyanat-Liganden dreifach verbrücken. Aufgrund der Bildung von Tetrameren mit langen intra- und kurzen intermolekularen Te-F-Abständen, wird die Verbindung im Kristall besser als $[\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-F})_4]$ bezeichnet. Zwischen den Tetrameren bestehen nur Wechselwirkungen, die in etwa der Summe der van-der-Waals-Radien [78] entspricht.

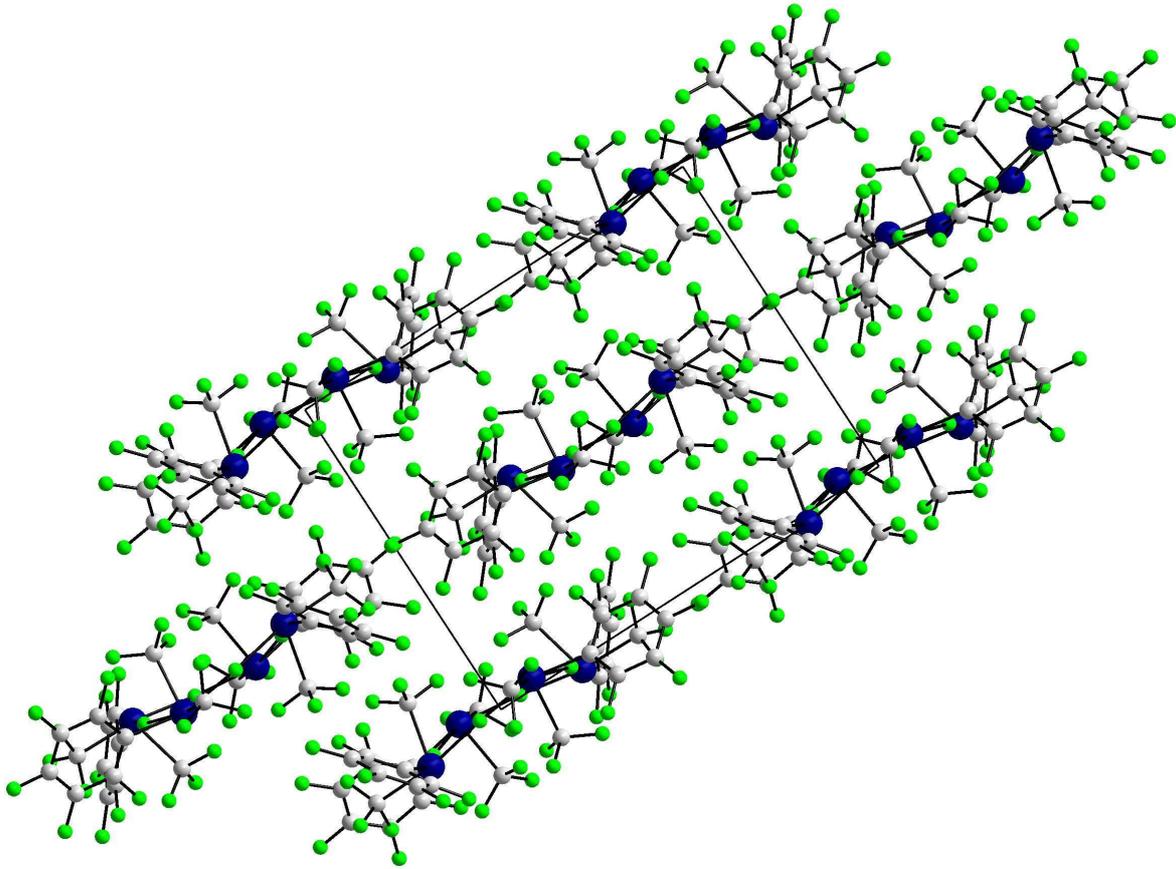
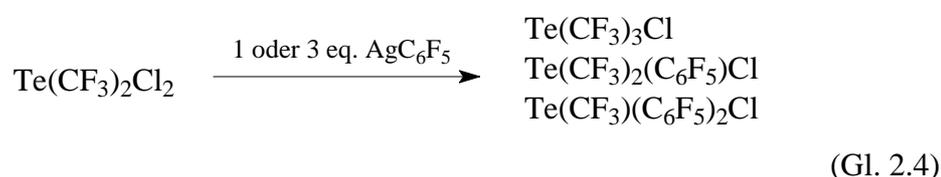


Abb. 2.15: Anordnung von $[\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}]_4$ in der Elementarzelle,
Blick entlang der b-Achse

2.1.6. Weitere Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_6F_5

Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_6F_5 in den molaren Verhältnissen 1:1 und 1:3 führen vermutlich zur Bildung der Verbindungen $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$, $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$ und $\text{Te}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}$, wobei sich die Anteile der einzelnen Verbindungen an den Produktgemischen unterscheiden. Das ebenfalls zu erwartende $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cl}$ kann NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Stattdessen liegt immer das unter 2.1.1. beschriebene $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$ als Nebenprodukt vor. Weitere Tetrakis(perfluororgano)tellur-Verbindungen lassen sich nur in wenigen Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit drei Äquivalenten AgC_6F_5 nachweisen.



Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgt NMR-spektroskopisch über ^{19}F -, $^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}$ -COSY- und $^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}$ -HMBC-NMR-Experimente. Auf diese Weise können die Perfluororgano-Liganden in den Verbindungen $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ und $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$ zweifelsfrei zugeordnet werden. Die eindeutige NMR-spektroskopische Charakterisierung des $\text{Te}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}$ gestaltet sich schwierig, da das ^{19}F -NMR-Signal lediglich ein Singulett ist. Eine zweifelsfreie Bestimmung der Anzahl der Trifluormethylgruppen kann nur über das ^{13}C -Satellitenspektrum erfolgen [99], das zu einem Dublett von Septetts aufgespalten sein müsste. Da es nicht gelungen ist, die einzelnen Verbindungen zu isolieren, können NMR-Spektren nur von den Produktgemischen aufgenommen werden. Hier sind jedoch aufgrund des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses nur fünf der erwarteten sieben Linien des ^{13}C -Satelliten-spektrums zu erkennen. Trotzdem kann es als relativ sicher angesehen werden, dass es sich um eine Verbindung mit drei Trifluormethylgruppen handelt (Abb. 2.16). Eine Zusammenstellung der ermittelten NMR-spektroskopischen Daten findet sich in Tabelle 2.9.

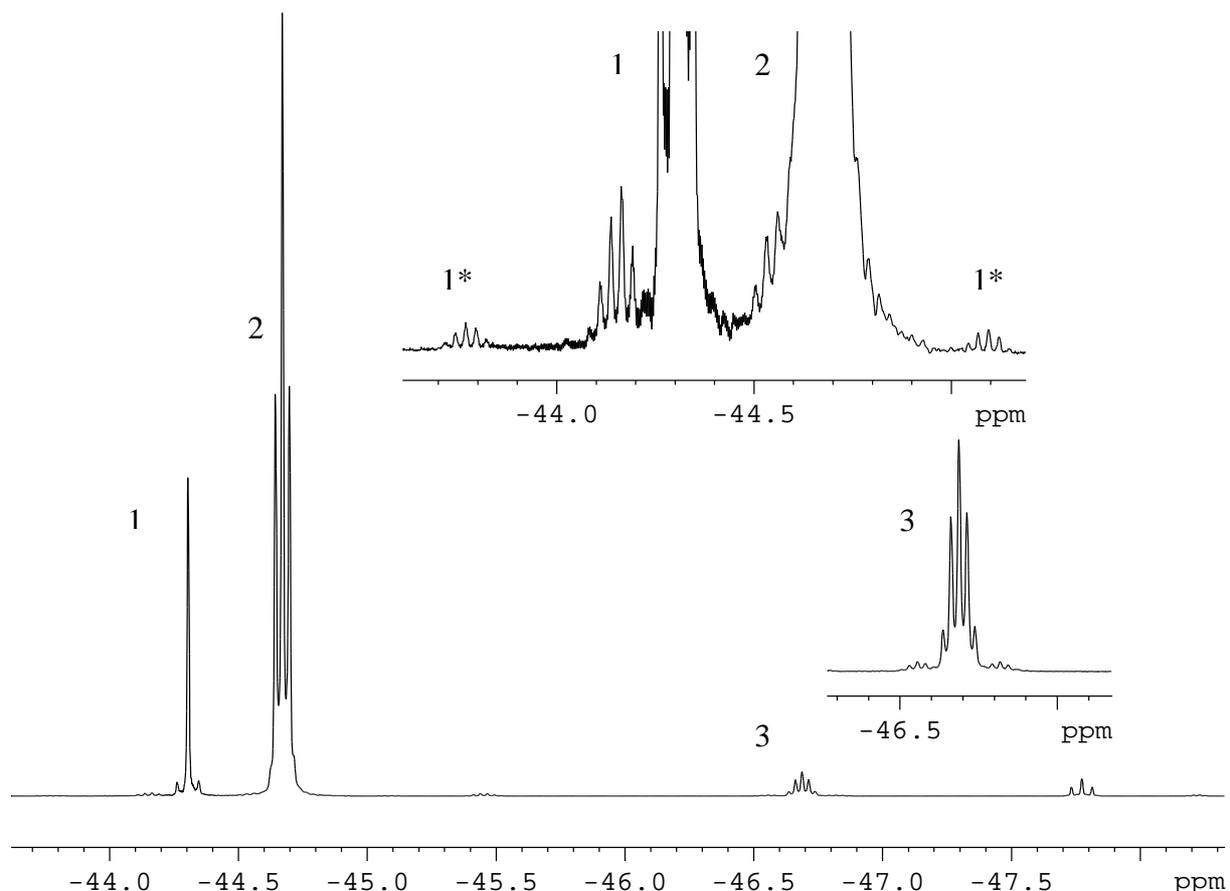


Abb. 2.16: Ausschnitt aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit einem Äquivalent AgC_6F_5
 1: $\text{Te}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}$; 1*: ^{13}C -Satellitenspektrum von 1; 2: $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$, 3: $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$

Ob es sich bei dem vierten Liganden tatsächlich um ein Chloratom handelt, kann letztlich nicht geklärt werden. Die eingesetzten Edukte und die Tatsache, dass $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit HgCl_2 und Me_3SiCl über die Zwischenstufe des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ zu $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ reagiert, legen diesen Schluss jedoch nahe. Kationische Spezies, die für Telluroniumverbindungen typisch sind, scheinen auch unwahrscheinlich, da im Vergleich mit Tetrakis- und Tris(pentafluorphenyl)tellur-Verbindungen keine Tieffeldverschiebung der ^{19}F -NMR-chemischen Verschiebungen der Resonanzen der Pentafluorphenyl-Liganden beobachtet wird.

Während sich die Reaktionsprodukte der Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit einem Äquivalent AgC_6F_5 durch Austausch eines Chlorliganden gegen eine Perfluororgano-Gruppe und Dismutierung erklären lässt, liegen die Verhältnisse bei den Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit drei Äquivalenten AgC_6F_5 vollkommen anders. Es ist überraschend, dass bei beiden Reaktionen die gleichen Produkte gebildet werden. Dies deutet auf einen komplexen Reaktionsverlauf, der bislang noch nicht verstanden ist.

Tab.2.9: NMR-spektroskopische Daten der postulierten Verbindungen

(aus der Reaktion von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit 3 eq. AgC_6F_5)

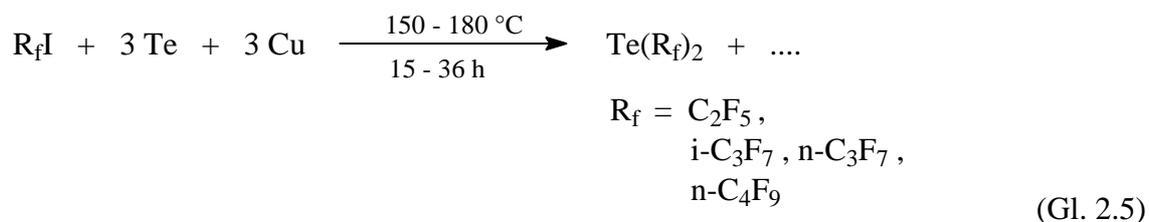
Verbindung	Kern	δ	Aufspaltung	Zuordnung	Kopplungskonstante [Hz]
$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$	^{19}F	-47,3	t	CF_3	$^5\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 8$
			(d,t)		$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 64$
			(d, m)		$^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 363$
		-124,8	m	C_6F_5 (F-2,6)	
		-150,3	m	C_6F_5 (F-4)	
	-161,7	m	C_6F_5 (F-3,5)		
	^{125}Te	845	m		
$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$	^{19}F	-49,9	s	CF_3	
		-126,2	m	C_6F_5 (F-2,6)	
		-149,0	m	C_6F_5 (F-4)	
		-160,7	m	C_6F_5 (F-3,5)	
		^{125}Te	677	m	
$\text{Te}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}$	^{19}F	-46,5	s	CF_3	
			(d)		$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 20$
	^{125}Te	935	m		

2.2. Trifluorvinyltellurverbindungen

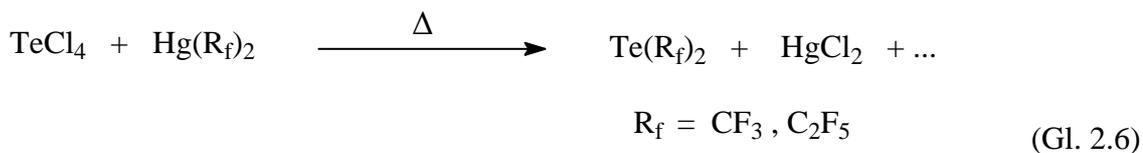
2.2.1. Darstellung von Bis(trifluorvinyl)tellur

Zur Synthese von Bis(perfluororgano)tellur(II)-Verbindungen ist in den letzten 25 Jahren eine Reihe allgemeiner und spezieller Verfahren entwickelt worden [z.B. 22, 27, 34, 47, 100]. Allerdings eignen sich viele dieser Verfahren nicht zur Darstellung der Reinsubstanzen, da insbesondere Bis(perfluoralkyl)tellur(II)-Verbindungen aufgrund ihrer Lewis-sauren Eigenschaften nur schwer von den verwendeten Lösemitteln getrennt werden können, oder aber die Reproduzierbarkeit und Ausbeuten der Reaktionen nicht zufrieden stellend sind.

So sind Bis(perfluoralkyl)tellur-Verbindungen nach einer von Haas und Mitarbeitern entwickelten Methode in guten Ausbeuten durch Reaktion der Perfluoralkyliod-Verbindungen mit Tellur- und Kupferpulver unter erhöhtem Druck darstellbar [34]. Auf diesem Weg ist auch $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ zugänglich, allerdings nur in mäßiger Ausbeute [101].



Zur Darstellung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ eignet sich ein von Naumann und Herberg entwickeltes Verfahren, bei dem Tellurtetrachlorid mit $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ zur Reaktion gebracht wird [30].



Zur Darstellung von Bis(pentafluorphenyl)tellur, sowie anderer per- oder teilfluorierter aromatischer Systeme, stehen mehrere allgemeine Verfahren zur Verfügung [47, 48, 100], da die aromatischen Tellur(II)-Verbindungen luftstabile Feststoffe mit wesentlich schwächer ausgeprägten Lewis-sauren Eigenschaften sind.

2002 konnten Tyrra et al. zeigen, dass eine Reihe von Pentafluorphenylelement-Verbindungen durch die oxidative Übertragung der Pentafluorphenylgruppe mithilfe von Pentafluorphenylsilber auf Hauptgruppenelemente, unter anderem auch das Tellur, zugänglich ist [102]. Dieses Verfahren ist allgemein auf Perfluoralkylgruppen sowie die Tetrafluorpyridyl- und die Trifluorvinylgruppe übertragbar [16, 62, 103].

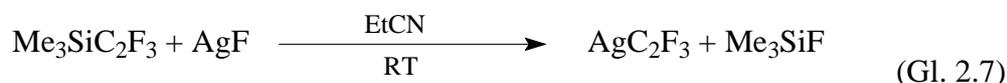
Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, Bis(trifluorvinyl)tellur in Anlehnung an das von Haas und Mitarbeitern entwickelte Verfahren [34] durch Umsetzung von C_2F_3I mit Kupfer- und Tellurpulver darzustellen. Hierbei zeigte sich, dass dieser Weg nicht zur Synthese von $Te(C_2F_3)_2$ geeignet ist. ^{19}F -NMR-spektroskopisch wird zwar die Bildung von $Te(C_2F_3)_2$ beobachtet, jedoch nur in untergeordnetem Maße. Obwohl die Reaktionstemperatur mit $140\text{ }^\circ C$ niedriger ist als in der Originalarbeit, ist das Hauptreaktionsprodukt ein schwerflüchtiges, schwerlösliches braunes Öl, bei dem es sich wahrscheinlich um ein Polymerisationsprodukt der Trifluorvinylgruppen handelt.

Da aufgrund der oben beschriebenen Beobachtungen auch die Umsetzung von $Hg(C_2F_3)_2$ mit $TeCl_4$ wenig Erfolg versprechend erscheint, wird für die Darstellung von $Te(C_2F_3)_2$ eine der Methode von Tyrra et al. analoge Syntheseroute genutzt [16, 62, 102, 103].

2.2.1.1. Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ durch Reaktion von AgC_2F_3 mit elementarem Tellur

In jüngster Zeit konnte durch Untersuchungen im Arbeitskreis Naumann gezeigt werden, dass Trifluorvinylsilber auf die gleiche Weise wie die schon bekannten Perfluororgano-Silberverbindungen darstellbar ist und ein ähnliches Synthesepotential besitzt [62, 63]. Unter anderem konnte Bis(trifluorvinyl)tellur durch Reaktion von AgC_2F_3 mit elementarem Tellur synthetisiert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die Methode eignet sich zur Darstellung kleiner Mengen $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$, die ^{19}F -NMR-spektroskopisch weitestgehend frei von Nebenprodukten sind.

Trifluorvinylsilber wird durch Reaktion von Silberfluorid mit einem Überschuss Trifluorvinyltrimethylsilan in Propionitril bei Raumtemperatur *in situ* erzeugt und anschließend mit 3 – 4 Äquivalenten elementarem Tellurs umgesetzt. Nach wenigen Stunden aufgenommene ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen lediglich die Signale von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ und Me_3SiF sowie überschüssigem $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$.



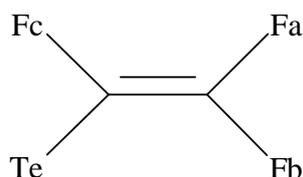
Da $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ in Analogie zu Bis(perfluoralkyl)tellur(II)-Verbindungen nicht vom Lösemittel getrennt werden kann, wird die Lösung durch Abpipettieren oder Abkondensieren von ausgefallenem Silber und überschüssigem Tellur getrennt und kann anschließend weiteren Reaktionen zugeführt werden. Die Ausbeutebestimmung erfolgt hierbei ^{19}F -NMR-spektroskopisch durch Vergleich der Resonanzintegrale von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ und einer zugesetzten, genau definierten Menge Hexafluorbenzol und zeigt, dass Bis(trifluorvinyl)tellur durchschnittlich in 50 – 60 %iger Ausbeute synthetisiert werden kann.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von Bis(trifluorvinyl)tellur besteht aus drei Signalen, die zu Dubletts von Dubletts aufgespalten sind (Abb. 2.17). Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Fluoratomen der Trifluorvinylgruppe erfolgt nach einer Arbeit von Coyle et al., die 1961 die erste und bislang einzige NMR-spektroskopische Untersuchung, die sich speziell mit Trifluorvinylelement-Verbindungen beschäftigt, publizierten [104]. Die Signale werden nach zunehmender Hochfeldverschiebung mit F_a , F_b und F_c bezeichnet und ihre Zuordnung zu den Fluoratomen der Trifluorvinylgruppe geht von folgenden Überlegungen aus:

- In den ^{19}F -NMR-Spektren von Trifluorvinylelement-Verbindungen werden zwei nahe beieinander liegende Signale beobachtet. Die Resonanz des dritten Fluoratoms ist gegen die erstgenannten deutlich zu hohem Feld verschoben. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesem Signal um das dem Heterokern nächste Fluoratom handelt, da sich seine chemische Umgebung stark von der der beiden geminalen Fluoratomen unterscheidet
- in Fluorolefinen sind die Beträge der $^3J_{\text{trans}}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten deutlich größer als die der $^3J_{\text{cis}}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F})$ - oder $^2J(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten.

Ferner wird aufgrund der Tatsache, dass die beobachteten Kopplungskonstanten klein gegenüber der Differenz der chemischen Verschiebungen sind, davon ausgegangen, dass die Fluoratome in der Trifluorvinylgruppe ein AMX-Spinsystem bilden, das nach erster Ordnung interpretierbar ist.

Für die Fluoratome in $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$, deren chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten zu $-89,4$ (F_a); $-106,2$ (F_b) und $-159,7$ ppm (F_c) bzw. ${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 53$ Hz, ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 38$ Hz und ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 128$ Hz bestimmt werden können, ergibt sich somit folgende Anordnung der Fluoratome innerhalb der Trifluorvinylgruppe:



Diese Anordnung der Fluoratome wird bei allen bislang bekannten Trifluorvinylelement-Verbindungen angetroffen und gilt auch für alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen.

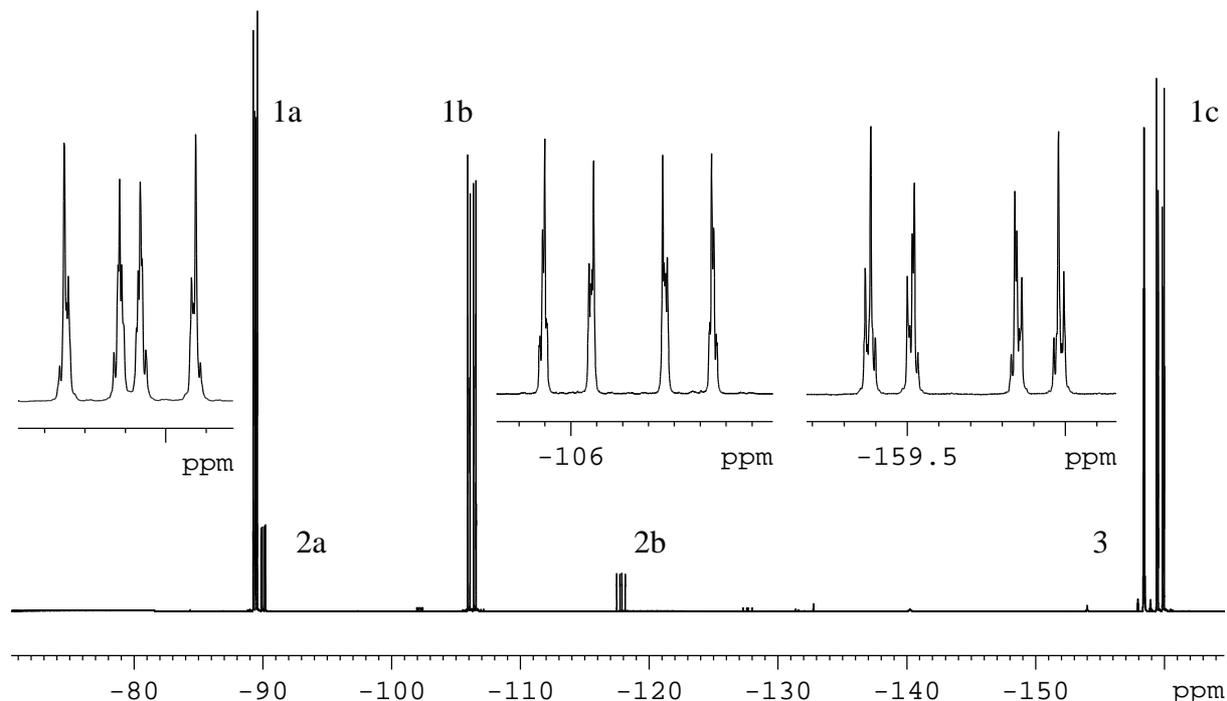


Abb. 2.17: ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$;

1a, b, c: F_a , F_b und F_c von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$; 2a, b: F_a und F_b von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$; 3: Me_3SiF ;

die Signale von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ sind nochmals gespreizt dargestellt

Wie aus Abb. 2.17 ersichtlich ist, sind die Resonanzsignale der einzelnen Fluoratome in $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ nicht nur zu Dubletts von Dubletts aufgespalten, sondern zeigen ein weitaus komplexeres Aufspaltungsmuster. Die zusätzlichen Linien sind die Folge von ^4J und $^5\text{J}({}^{19}\text{F} - {}^{19}\text{F})$ -Kopplungen zwischen den Fluoratomen der beiden Trifluorvinylgruppen. Hierdurch wird aus dem AMX-Spinsystem einer einzelnen Trifluorvinylgruppe ein $\text{AA}^{\prime}\text{MM}^{\prime}\text{XX}^{\prime}$ -System, das nicht mehr nach den Regeln für Spektren erster Ordnung interpretierbar ist. Die dem Spektrum entnommenen Beträge der Kopplungskonstanten geben daher nicht die tatsächlichen Beträge wieder, so dass die in dieser Arbeit angegeben ${}^{19}\text{F} - {}^{19}\text{F}$ -Kopplungskonstanten innerhalb der Trifluorvinylgruppe, für alle Verbindungen mit mehr als einer Trifluorvinylgruppe, lediglich als „Fingerabdruck“ der jeweiligen Verbindung zu werten sind.

Das Auftreten von Aufspaltungsmustern höherer Ordnung wird bei allen Verbindungen, in denen mehr als eine Trifluorvinylgruppe an ein Atom gebunden ist, beobachtet [z.B. 61, 104–106]. Trotzdem scheint es zulässig zu sein, die Fluoratome mithilfe der gemessenen Kopplungskonstanten in oben aufgeführter Weise zuzuordnen, da sich so die ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren aller bisher untersuchten Trifluorvinylelement-Verbindungen stimmig interpretieren lassen. Darüber hinaus konnten Horn et al. durch Untersuchungen an $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{P}(\text{C}_2\text{F}_3)_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$) zeigen, dass experimentell ermittelte und berechnete Kopplungskonstanten in etwa den gleichen Betrag besitzen [105]. Versuche, die tatsächlichen Kopplungskonstanten innerhalb der Trifluorvinylgruppen der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen durch Spektreniteration zu ermitteln, waren nicht erfolgreich.

Das ${}^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ (Abb. 2.18) zeigt ein Signal bei 537 ppm, das durch ${}^2\text{J}({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te})$ - und ${}^3\text{J}({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstanten zu einem komplexen Multiplett aufgespalten ist. Die ${}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}$ -Kopplungskonstanten besitzen alle Beträge von 4 – 9 Hz. Die kleinen Beträge der ${}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}$ -Kopplungskonstanten erklären auch das Fehlen von ${}^{125}\text{Te}$ -Satellitenspektren in den ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren.

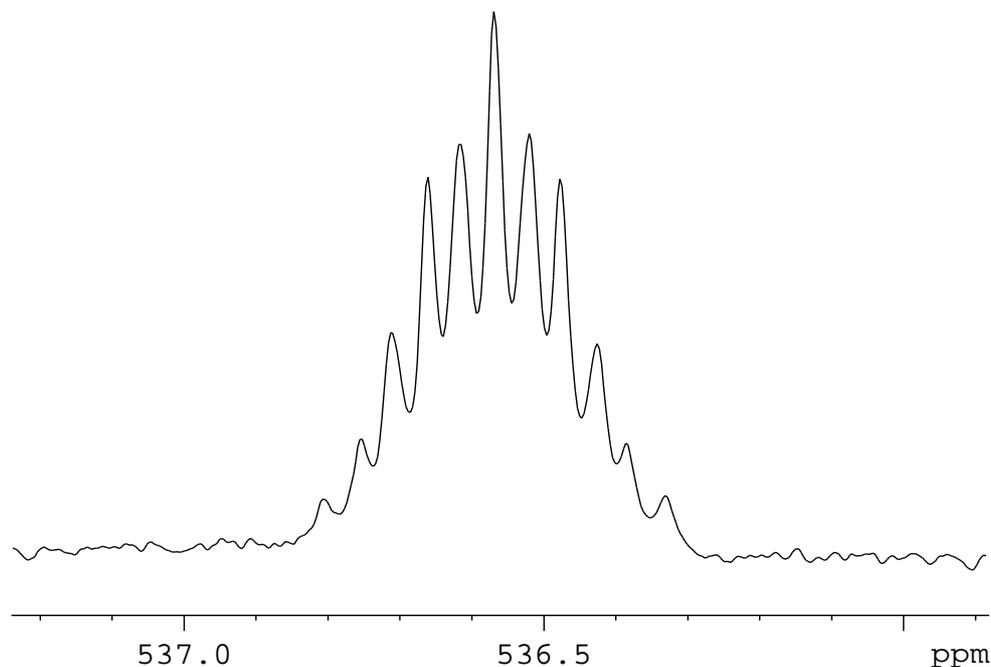


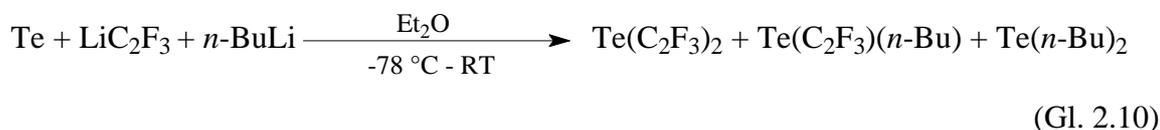
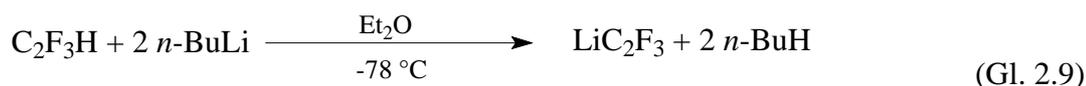
Abb. 2.18: ^{125}Te -NMR-Spektrum von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ in Propionitril

Bis(trifluorvinyl)tellur zeigt einige Parallelen zu bereits bekannten Bis(perfluororgano)-tellur(II)-Verbindungen und ist in seinen Eigenschaften den Perfluoralkyltellur-Verbindungen ähnlicher als den fluorierten Aryltellurverbindungen. Beispielsweise ist die Adduktbildung mit Lösemitteln hoher Donorstärke und die daraus resultierende schwierige oder unmögliche Trennung von eben diesen Lösemitteln typisch für Bis(perfluoralkyl)tellur(II)-Verbindungen. So konnten für Bis(trifluormethyl)tellur 1:1 Addukte mit Lösemittelmolekülen nachgewiesen [88] und bei Verwendung von Propionitril als Lösemittel sogar isoliert werden [16]. Die Adduktbildung ist Folge der ausgeprägten Lewis-aziden Eigenschaften der Verbindungen und führt dazu, dass Bis(perfluoralkyl)tellur(II)-Verbindungen sie in Lösemitteln wie Propionitril oder Pyridin wesentlich beständiger gegen Luftsauerstoff sind [107]. Dies gilt auch im Fall des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$, welches in einer Propionitrillösung mehrere Tage an der Luft stabil ist, in Diethylether aber rasch mit Spuren von Sauerstoff reagiert. Fluorierte Aryltellurverbindungen sind allgemein wesentlich schwächere Lewis-Säuren und generell weniger oxidationsempfindlich [48, 100].

$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ ist wie $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ oder $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ nicht hydrolyseempfindlich. So kann eine Lösung von Bis(trifluorvinyl)tellur in Propionitril mit einer vielfachen Menge entgastem Wasser versetzt werden, ohne dass eine Zersetzung nachgewiesen werden kann.

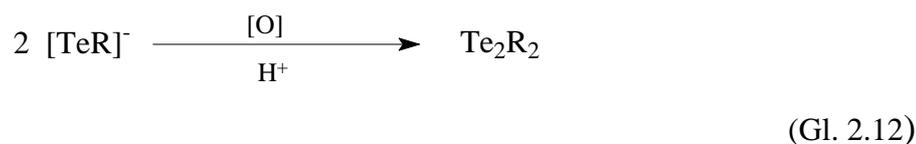
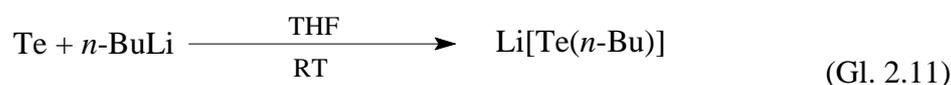
2.2.1.2. Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ durch Umsetzung von LiC_2F_3 mit elementarem Tellur

Bei dem Versuch, das unter 2.2.4.2.1. beschriebene Anion $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^-$ gezielt durch Oxidation von $[\text{TeC}_2\text{F}_3]^-$ darzustellen, stellte sich heraus, dass $[\text{TeC}_2\text{F}_3]^-$ nicht wie andere Perfluororganotellurate(0) [108, 109] durch Reaktion von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$ und $[\text{NMe}_4]\text{F}$ mit elementarem Tellur darstellbar ist. Es wird daher versucht, das Tellurat durch Umsetzung von LiC_2F_3 , welches durch Reaktion von 1,1,1,2-Tetrafluorethan mit $n\text{-BuLi}$ gewonnen wird (Gl. 2.9), mit elementarem Tellur zu synthetisieren. Ähnliche Reaktionen werden in der organischen Synthese zur *in situ*-Generierung von $\text{Li}[\text{Te}(n\text{-Bu})]$ genutzt, welches zur Hydrotellurierung von Alkinen [110] und zur Darstellung gemischter Diorganytelluride eingesetzt wird [111]. Hierbei zeigt sich jedoch, dass nicht das Tellurat $[\text{TeC}_2\text{F}_3]^-$, sondern Tellur(II)-Verbindungen gebildet werden (Gl. 2.10).

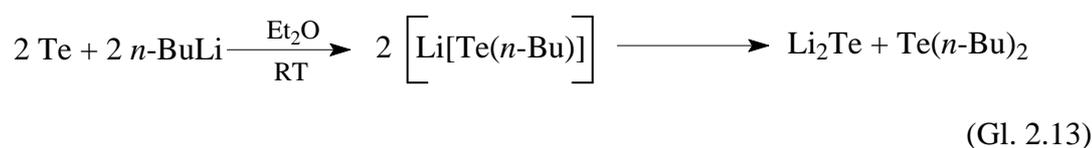


Je nach Reaktionsbedingungen werden $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$, $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})$ und $\text{Te}(n\text{-Bu})_2$ in unterschiedlichen Verhältnissen gebildet. Das Entstehen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})$ und $\text{Te}(n\text{-Bu})_2$ ist auf die Reaktion von Tellur mit nicht umgesetztem n -Butyllithium zurückzuführen. Dies spricht dafür, dass in den durchgeführten Experimenten zur Generierung des C_2F_3 aus $\text{C}_2\text{F}_3\text{H}$ und $n\text{-BuLi}$ die optimalen Reaktionsbedingungen noch nicht gefunden wurden, obwohl die Umsetzungen in enger Anlehnung an in der Literatur beschriebene Experimente erfolgen, bei denen solche Nebenreaktionen nicht auftreten [58 – 61, 106]. Es zeigt sich aber, dass die Bildung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})$ unterdrückt werden kann, wenn die Reaktionstemperatur vor Zugabe des Tellurs eine Stunde lang auf $-65\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht wird. Geringe Mengen $\text{Di}(n\text{-butyl})\text{tellur}$ können allerdings auch in diesem Fall NMR-spektroskopisch immer noch nachgewiesen werden. Eine genauere Untersuchung der Reaktionsbedingungen war im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich.

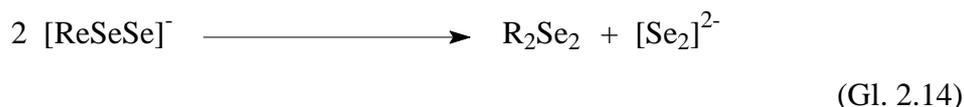
Es hat allerdings den Anschein, als wären Diorganytellurverbindungen allgemein durch Umsetzung von Lithiumorganylen mit elementarem Tellur in Diethylether zugänglich. So kann Di(*n*-Butyl)tellur in 65 %iger Ausbeute aus der Reaktion von *n*-BuLi mit Tellur isoliert werden (vgl.5.2.1.3). Dies ist umso erstaunlicher, da sich in der Literatur keine Hinweise auf eine solche Reaktionsweise finden lassen. Umsetzungen von *n*-BuLi mit elementarem Tellur sind zwar beschrieben, dienen jedoch der *in situ*-Darstellung von Li[Te(*n*-Bu)] und werden in THF durchgeführt (Gl. 2.11) [111]. Es ist ebenfalls möglich, die durch Reaktion von elementarem Tellur und Lithiumorganylen generierten Tellurate mit Luftsauerstoff zu Diorganylditelluriden zu oxidieren (Gl.2.12) [112]. Eine Reaktion zu Tellur(II)-Verbindungen ist jedoch nicht beschrieben.



Bei der entsprechenden Reaktion in Diethylether entsteht jedoch Di(*n*-butyl)tellur und es können keine Hinweise auf die Bildung eines Tellurats gefunden werden. Wahrscheinlich wird auch hier erst Li[Te(*n*-Bu)] gebildet, welches jedoch unter diesen Bedingungen nicht stabil ist und zu Li₂Te und Te(*n*-Bu)₂ disproportioniert (Gl. 2.13). Li₂Te kann als farbloser Feststoff, der sich rasch grau färbt, aus der Reaktionsmischung isoliert und durch Pulverdiffraktometrie eindeutig nachgewiesen werden (vgl. 5.2.1.3).



Für die Umsetzungen von LiC_2F_3 mit elementarem Tellur ist anzunehmen, dass auch hier intermediär Tellurate des Typs $[\text{TeR}]^-$ entstehen, die zu Li_2Te und Tellur(II)verbindungen disproportionieren. Ein ähnlicher Sachverhalt wird von Kölleman et al. bei ihren Untersuchungen zu Chalkogenyl-Chalkogenaten beschrieben. Sie beobachteten die Disproportionierung von Selenyl-Selenaten zu Diorganodiseleniden und Diseleniden (Gl. 2.14) [113].



Die Verbindungen $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$, $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})$ und $\text{Te}(n\text{-Bu})_2$ können allesamt NMR-spektroskopisch zweifelsfrei nachgewiesen werden. $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ kann in der Reaktionslösung ^{19}F -NMR-spektroskopisch anhand der chemischen Verschiebungen der charakteristischen Aufspaltungsmuster der Signale, die sich in Diethylether kaum von denen in Propionitril unterscheiden, identifiziert werden. Der Nachweis von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})$ und $\text{Te}(n\text{-Bu})_2$ gelingt, nachdem die Reaktionslösung vom Feststoff getrennt wurde, durch Abkondensieren der leichtflüchtigen Bestandteile und Aufnahme des verbleibenden Öls in CD_2Cl_2 (Tab. 5.21ff). Das Vorhandensein von Di(*n*-butyl)tellur kann hierbei durch Vergleich mit Literaturdaten bestimmt werden [114], während die NMR-spektroskopische Charakterisierung von *n*-Butyl-(trifluorvinyl)tellur durch ein- und zweidimensionale NMR-Experimente (^1H - ^1H -COSY, ^{19}F - ^{19}F -COSY, ^1H - ^{19}F -COSY, ^1H - ^{125}Te -HMBC, ^{19}F - ^{125}Te -HMBC, ^1H - ^{13}C -HSQC und ^{19}F - ^{13}C -HSQC) erfolgt. Eine Zusammenstellung der wichtigsten NMR-Daten ist in Abb. 2.19 vorgenommen, eine vollständige Liste aller Daten findet sich unter 5.2.1.2.

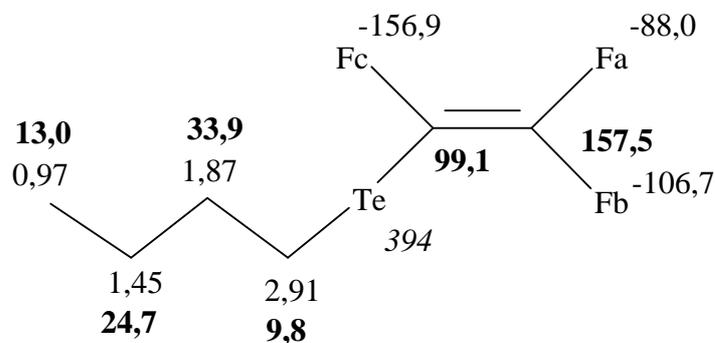


Abb. 2.19: Ausgewählte NMR-Daten von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})$;

^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{125}Te -NMR chemische Verschiebungen

Die ^{19}F -NMR chemischen Verschiebungen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})$ liegen mit $-88,0$ (F_a); $-106,7$ (F_b) und $-156,9$ (F_c) ppm nahe bei denen des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ und auch die $^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}$ -Kopplungskonstanten mit Beträgen von $^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 56$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 35$ Hz und $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 136$ Hz sind denen des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ sehr ähnlich. Die Signale sind durch die Kopplungen der Fluoratome zu Dubletts von Dubletts aufgespalten, lediglich für F_c wird eine zusätzliche Tripletterung durch eine $^4J(^1\text{H} - ^{19}\text{F})$ -Kopplung mit der direkt an Tellur gebundenen Methylengruppe mit einem Betrag von 1 Hz beobachtet.

In einem Ansatz kann auch die Bildung von $\text{Te}(\text{C}_4\text{F}_5)(n\text{-BuO})$ in etwa 5 %igen Anteil an den tellurhaltigen Verbindungen nachgewiesen werden. Dieser Ansatz ist auch im experimentellen Teil ausführlich beschrieben, da an der aus diesem Experiment gewonnenen NMR-Probe auch die ausführliche NMR-spektroskopische Charakterisierung von *n*-Butyl-(trifluorvinyl)tellur erfolgte. $\text{Te}(\text{C}_4\text{F}_5)(n\text{-BuO})$ konnte ebenfalls weitgehend NMR-spektroskopisch charakterisiert werden, und eine Zusammenstellung der wichtigsten Daten ist in Abb. 2.20 gegeben.

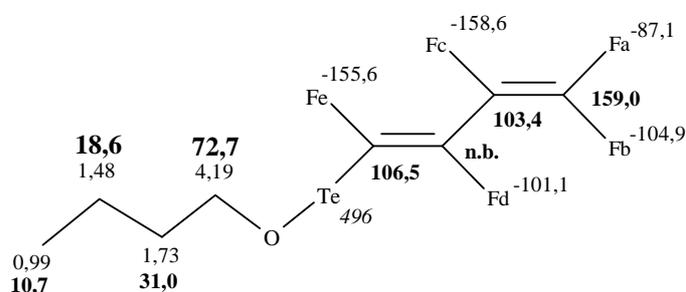


Abb. 2.20: Ausgewählte NMR-Daten von $\text{Te}(\text{C}_4\text{F}_5)(n\text{-BuO})$;

^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{125}Te -NMR chemische Verschiebungen

Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgt wie bei $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})$ durch eine Reihe ein- und zweidimensionaler NMR-Experimente und ist absolut eindeutig, bis auf die *n*-Butoxygruppe. Durch die aufgenommenen Spektren lässt sich zweifelsfrei das Vorhandensein eines *n*- C_4H_9 -Strukturelementes belegen. Die Hochfeldverschiebung der ^1H - und ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen von $\delta = 4,19$ bzw. $\delta = 72,7$ der dem Tellur nächsten CH_2 -Gruppe sprechen jedoch gegen das Vorliegen einer *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Te}$ -Einheit, sondern liegt im typischen Bereich von

Methylengruppen in α -Position zu einer OH- oder OR-Gruppe [115]. Weiter bekräftigt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass im $^1\text{H} - ^{125}\text{Te}$ HMBC-NMR-Spektrum nur eine Kopplung der Protonen der vermutlichen OCH_2 -Gruppe mit Tellur beobachtet wird (Abb.2.21), während bei den direkt an Tellur gebundenen n -Butylgruppen in $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})$ und $\text{Te}(n\text{-Bu})_2$ eine Kopplung mit allen Methylene- und Methylprotonen sichtbar ist. Unklar ist jedoch bislang, wie die Butoxygruppe gebildet wird.

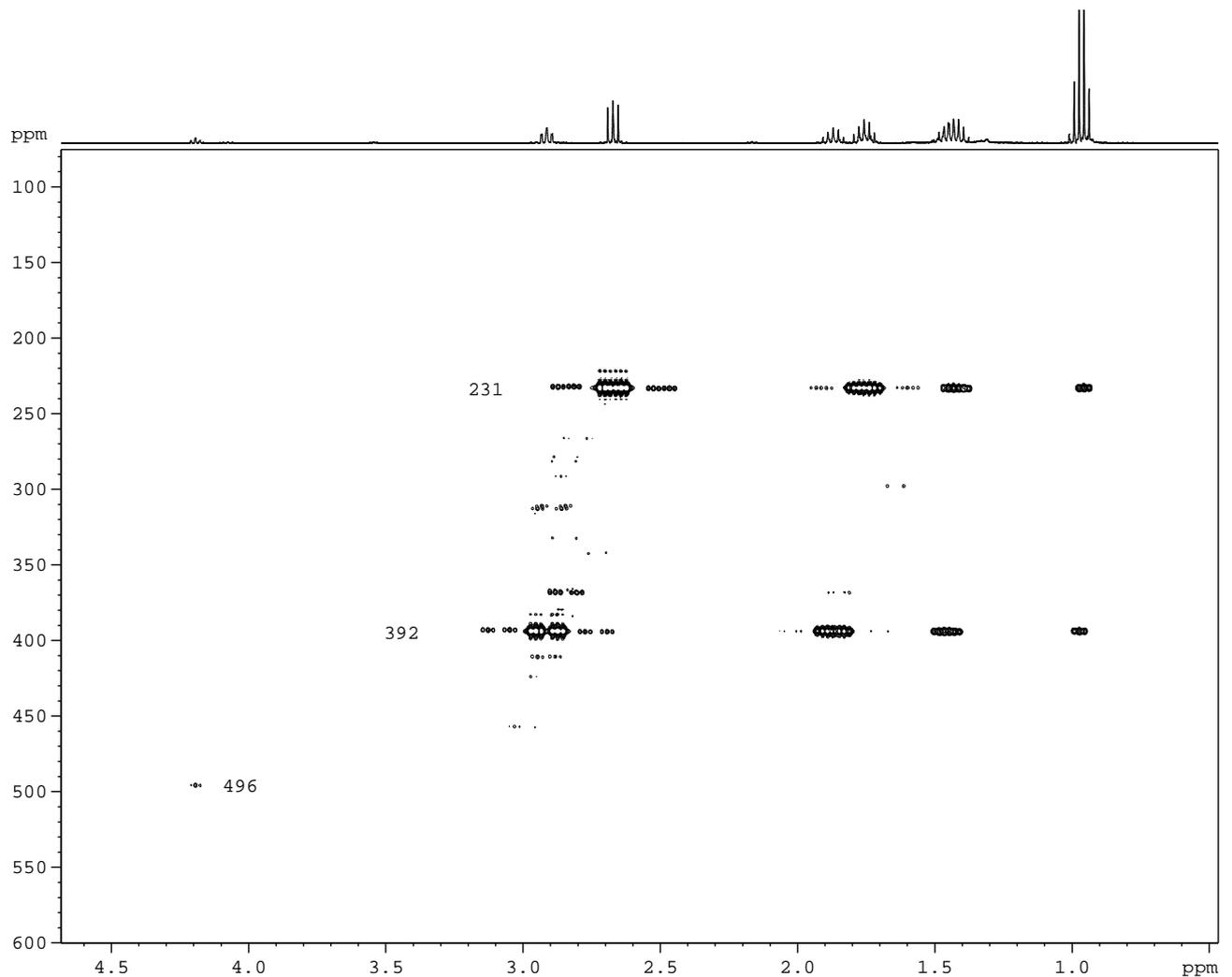


Abb.2.21: $^1\text{H} - ^{125}\text{Te}$ -HMBC-NMR-Spektrum des isolierten Öls in CD_2Cl_2 ; $\delta(^{125}\text{Te}) = 231$ $\text{Te}(n\text{-Bu})_2$;
 $\delta(^{125}\text{Te}) = 392$ $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})$; $\delta(^{125}\text{Te}) = 496$ $\text{Te}(\text{C}_4\text{F}_5)(n\text{-BuO})$

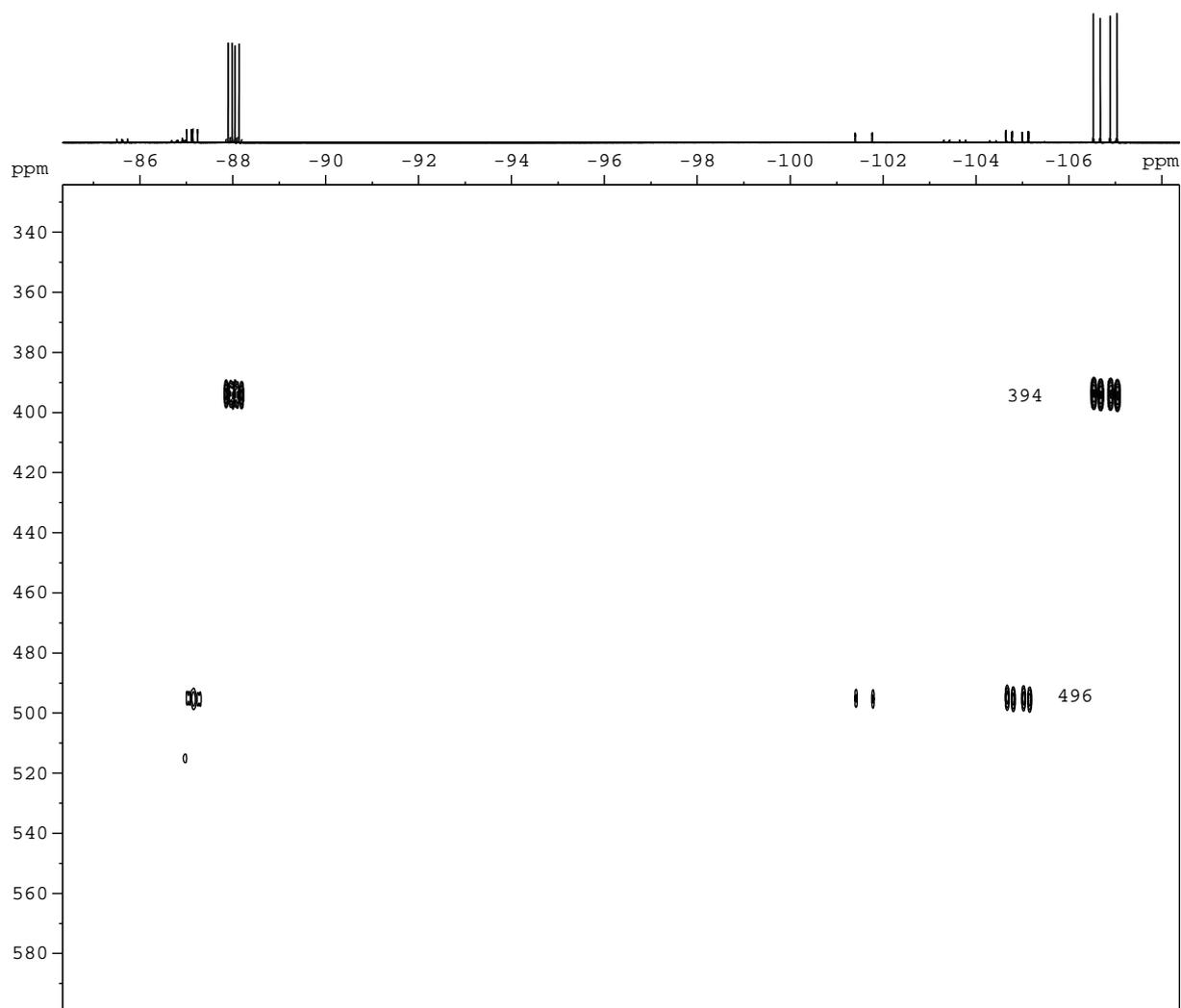


Abb. 2.22: ^{19}F - ^{125}Te -HMBC-NMR-Spektrum des isolierten Öls in CD_2Cl_2 ;
 $\delta(^{125}\text{Te}) = 394 \text{ Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})$; $\delta(^{125}\text{Te}) = 496 \text{ Te}(\text{C}_4\text{F}_5)(n\text{-BuO})$

Die Pentafluorbutadienylgruppe hingegen entsteht wahrscheinlich durch nukleophilen Angriff von LiC_2F_3 auf die an Tellur gebundene Trifluorvinylgruppe (Abb. 2.23). Die Bildung von Pentafluorbutadienylgruppen wurde als Nebenreaktion bei der Darstellung von $\text{P}(\text{C}_2\text{F}_3)_3$ aus PCl_3 und LiC_2F_3 von H.-G. Horn und Mitarbeitern beschrieben [116].

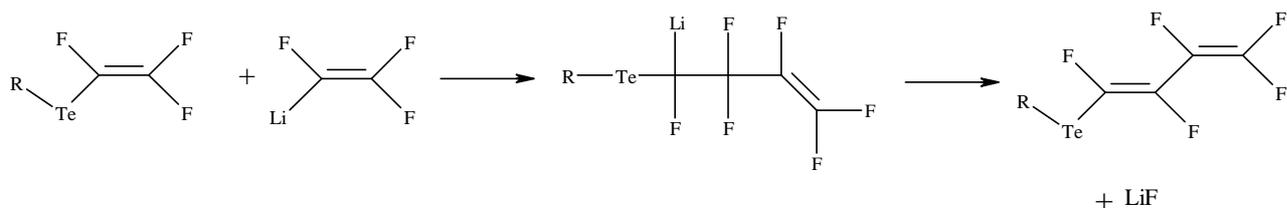


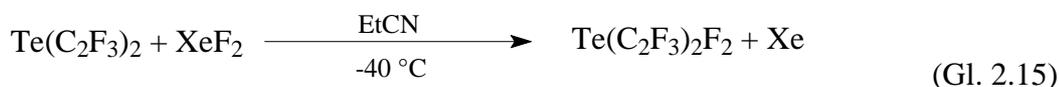
Abb. 2.23: vermutete Reaktionsabfolge bei der Bildung der Butadienylgruppe

2.2.2. Oxidation von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$

Alle bislang bekannten Bis(perfluororgano)tellur(II)-Verbindungen sind leicht oxidierbar und können auf verschiedenen Wegen in die entsprechenden Bis(perfluororgano)tellur(IV)-Verbindungen überführt werden.

2.2.2.1. Darstellung von Bis(trifluorvinyl)tellur(IV)difluorid

$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ kann durch Reaktion von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit Xenondifluorid bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in Propionitril dargestellt und nach Sublimation des Rohproduktes in 50 %iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert werden. Die Kristalle sind einige Stunden an der Luft stabil, zersetzen sich aber selbst unter Schutzgas und Lichtausschluss innerhalb weniger Wochen. Durch Lagerung der Verbindung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ unter Schutzgas wird die Zersetzung etwas verlangsamt.



Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ in CDCl_3 zeigt erwartungsgemäß vier Signalgruppen (Abb.2.24). Die Resonanzsignale bei $-79,7$ (F_a), $-103,8$ (F_b) und $-179,3$ (F_c) können den Fluoratomen der Trifluorvinylgruppen zugeordnet werden und zeigen allesamt ein, durch Fernkopplungen zwischen den Trifluorvinylgruppen verursachtes, komplexes Aufspaltungsmuster. Die dem Spektrum entnommenen Kopplungskonstanten betragen 42 Hz für $^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b)$, 48 Hz für $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c)$ und 117 Hz für $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^{19}\text{F}_c)$. Die Signale der Fluoratome F_a und F_b zeigen darüber hinaus noch eine Triplettaufspaltung durch Kopplung mit den direkt an Tellur gebundenen Fluoratomen (F_{TeF_2}) (Abb. 2.25). Die Triplettierung ist augenscheinlich nach erster Ordnung interpretierbar und die ^4J -Kopplungskonstanten können zu 5 ($^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}$) und 12 Hz ($^{19}\text{F}_b-^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}$) bestimmt werden. Die Resonanz der an Tellur gebundenen Fluoratome wird bei $-116,5\text{ ppm}$ detektiert und ist zu einem Triplett von Triplett aufgespalten. Darüber hinaus zeigt sich bei diesem Signal auch das ^{125}Te -Satellitenspektrum, wodurch eine $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}-^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstante von 241 Hz ermittelt werden kann.

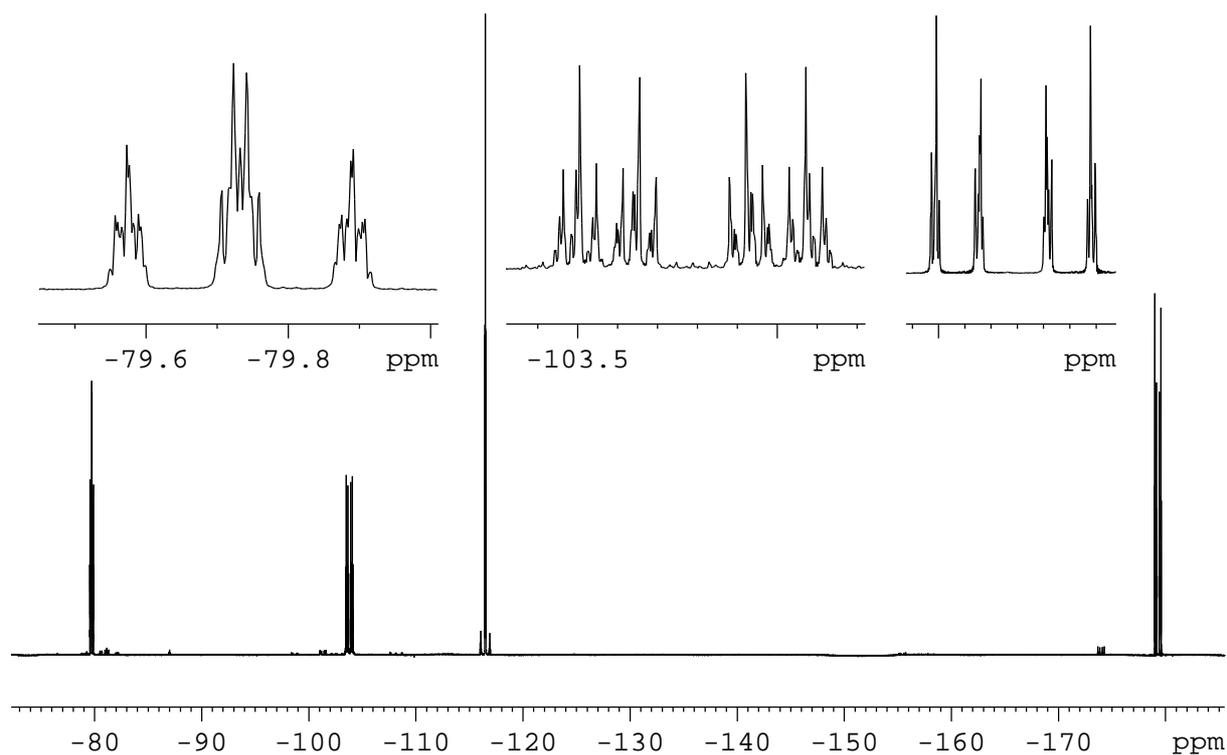


Abb. 2.24: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ in CDCl_3 ; die Resonanzsignale der Trifluorvinylgruppen sind gespreizt dargestellt

Die Lage des Signals und der Betrag der Kopplungskonstanten sind nahezu identisch mit denen anderer Bis(perfluororgano)tellurdifluoride [31, 33, 48, 89], so dass davon ausgegangen werden kann, dass Bis(trifluorvinyl)tellurdifluorid in Lösung ebenfalls in Form einer Ψ -trigonalen Bipyramide vorliegt, in der die Trifluorvinylgruppen und das freie Elektronenpaar die äquatorialen und die Fluoratome die axialen Positionen besetzen.

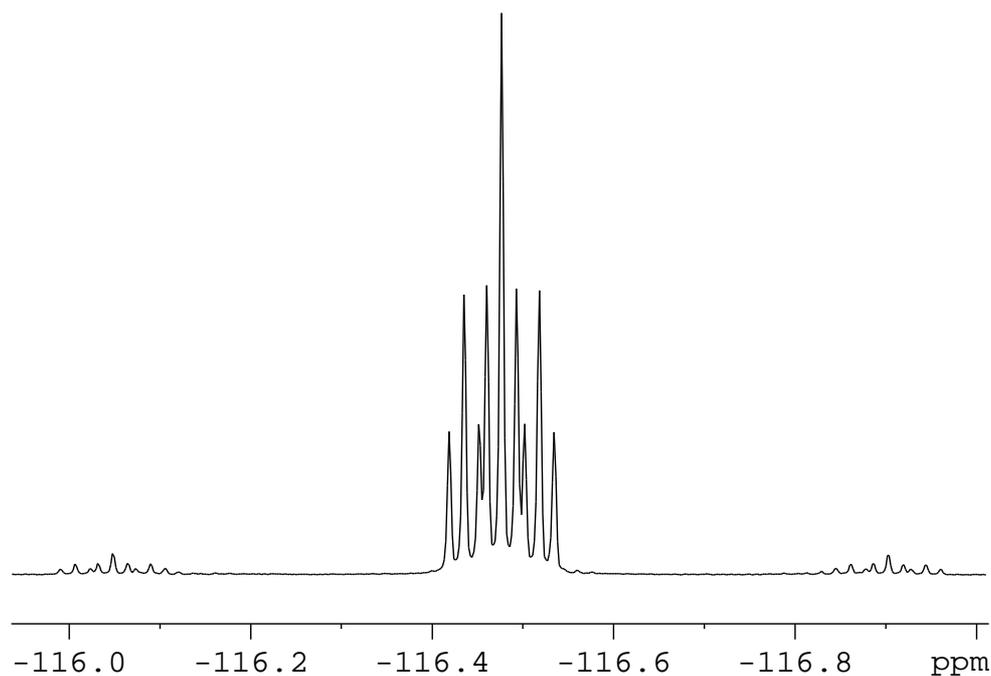


Abb. 2.25: Resonanzsignal der Fluoratome F_{TeF_2} mit ^{125}Te -Satellitenspektrum

$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ zeigt eine, den bereits bekannten Bis(perfluororgano)tellurdifluoriden, analoge Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der Resonanzsignale und der $^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}$ -Kopplungskonstanten (Tab.2.10) [44, 89] in Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel. Dies belegt, dass die Verbindung Lewis-saure Eigenschaften hat und starke Wechselwirkungen mit dem Lösemittel bestehen. Es ändern sich jedoch nicht nur die chemischen Verschiebungen und $^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}$ -Kopplungskonstanten, sondern auch die $^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}$ -Kopplungskonstanten, weshalb die Aufspaltungsmuster der Resonanzsignale mit dem Lösemittel variieren. Im ^{125}Te -NMR-Spektrum wird das Resonanzsignal von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ bei 1079 ppm detektiert.

Tab. 2.10: Lösemittelabhängigkeit der ^{19}F -NMR chemischen Verschiebungen und der ^{19}F - ^{19}F -Kopplungskonstanten

Lösemittel	CDCl_3	EtCN
$\delta - \text{F}_a$	-79,7	-84,9
$\delta - \text{F}_b$	-103,8	-105,5
$\delta - \text{F}_c$	-179,3	-181,6
$\delta - \text{F}_{\text{TeF}_2}$	-116,5	-122,6
$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b)$ [Hz]	42	49
$^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c)$ [Hz]	48	45
$^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c)$ [Hz]	117	117
$^4\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - ^{19}\text{F}_a)$ [Hz]	5	4
$^4\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - ^{19}\text{F}_b)$ [Hz]	12	15

Da sich in den ^{19}F -NMR-Spektren immer eine Abweichung der relativen Integrale der Fluoratome der Trifluorvinyl- und der TeF_2 -Gruppe von 10 bis 20 % ergab, wurde an $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ eine Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 vorgenommen. Mittels eines Inversion-Recovery-Experimentes, wurde die Zeit τ_0 , in der die Probe keine makroskopische z-Magnetisierung mehr besitzt, bestimmt und so nach Gl. 2.16 T_1 berechnet.

$$T_1 = \frac{\tau_0}{\ln 2} \quad (\text{Gl. 2.16})$$

Hierbei ergeben sich für beide Verbindungen sehr lange longitudinale Relaxationszeiten für die Fluoratome der Trifluorvinylgruppe. In $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ liegen sie zwischen 5,8 und 7,9 s für die Fluoratome der Trifluorvinylgruppe, während sie für die an Tellur gebundenen Fluoratome nur 2 s beträgt (Abb. 2.26).

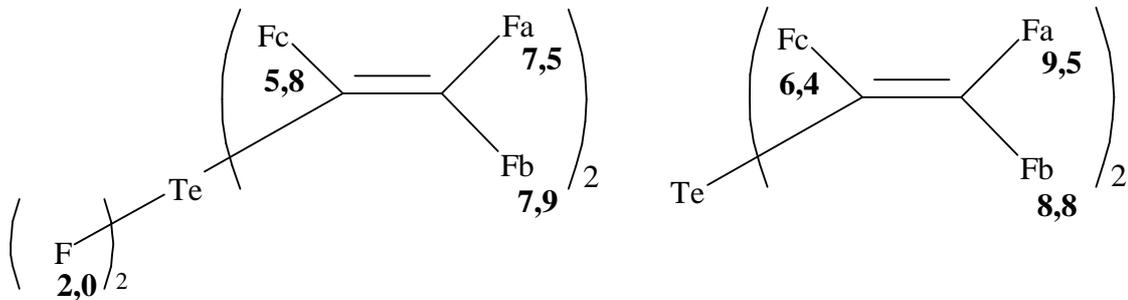


Abb. 2.26: Longitudinale Relaxationszeiten T_1 [s] von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ in Propionitril

$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Fd-3c$ mit 96 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung besitzt im Kristall eine Ψ -trigonal-bipyramidale Molekülstruktur (Abb. 2.27). Die Fluoratome befinden sich auf den apikalen Positionen und die Trifluorvinylgruppen sowie das freie Elektronenpaar besetzen die äquatorialen Positionen.

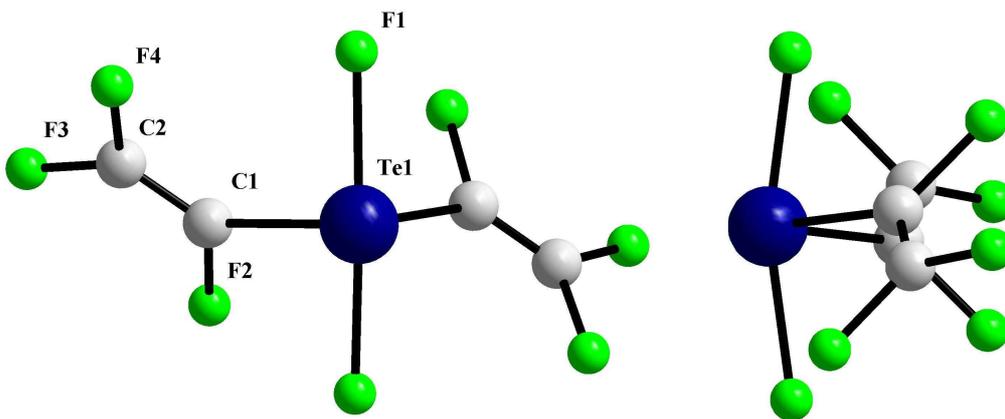


Abb. 2. 27: Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ und Benennung der Atome

Die Te-F-Abstände sind mit 198,2 pm mit denen anderer R_2TeF_2 -Derivate vergleichbar [79, 92]. Die Te-C1-Abstände liegen mit 211,1 pm in einem für Trifluorvinyltellurverbindungen typischen Bereich, obwohl eine Fehlordnung der Trifluorvinylgruppen vorliegt. Diese führt zu einem sehr kurzen Abstand C1-C2 von 124,2 pm. Die Problematik wurde bei der Kristallstrukturanalyse eines bei Raumtemperatur gemessenen Kristalls erkannt. Die dort ermittelte C-C-Bindungslänge lag mit 119,4 pm eher im Bereich einer C-C-Dreifachbindung [117]. Durch erneute Messung eines Kristalls bei 170 K konnte die Fehlordnung so weit reduziert werden, dass der bestimmte C-C-Abstand ca. 5 pm länger ist. Dieser Wert ist immer noch kurz, wie der Vergleich mit den C-C-Bindungslängen bereits strukturell charakterisierter Trifluorvinylverbindungen zeigt. Die C-C-Abstände in Trifluorvinylgruppen liegen üblicher Weise im Bereich von ca. 130 pm [59, 60, 106]. Dieser Wert wird auch bei den in dieser Arbeit charakterisierten Trifluorvinyltellurverbindungen gefunden (vgl. 2.2.2.2.; 2.2.2.3. und 2.2.4.1.), wenn keine Fehlordnung vorliegt.

Tab. 2.11: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°]

Te1 – F1	198,2	F1 – Te1 – F1	164,6
Te1 – C1	211,1	C1 – Te1 – C1	90,8
C1 – C2	124,2	F1' – Te1 – F1'	117,5
Te1 ... F1'	287,9		

Der Winkel C1-Te-C1 beträgt $90,8^\circ$ und ist somit kleiner als nach dem VSEPR-Modell zu erwarten wäre. Diese Abweichung kann durch intermolekulare Te-F-Wechselwirkungen erklärt werden, die zu einer Aufweitung der Koordinationsphäre des Tellurs führen. Der Abstand $Te \cdots F1'$ beträgt 287,9 pm und der Winkel $F1' \cdots Te \cdots F1'$ $117,5^\circ$. So ergibt sich für das Tellur eine verzerrt Ψ -pentagonal-bipyramidale Koordination.

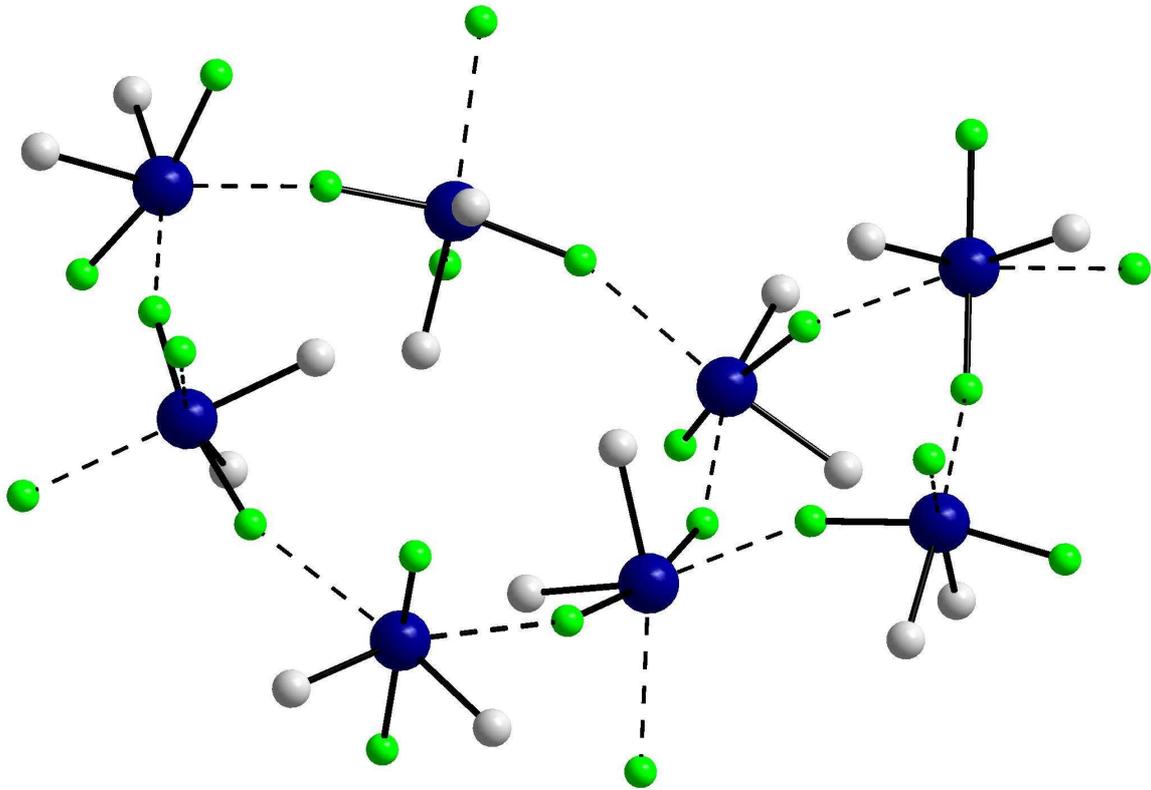


Abb. 2.28: Verknüpfung der Koordinationspolyeder des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ unter Ausbildung ringförmiger Strukturen

Durch die intermolekularen Te-F-Wechselwirkungen ist jedes Molekül mit zwei weiteren in der Art verknüpft, dass ringförmige Strukturen aus vier und sechs Molekülen aufgebaut werden (Abb. 2.28). Durch diese Strukturen wird die hochsymmetrische kubische Elementarzelle aufgebaut (Abb. 2.29).

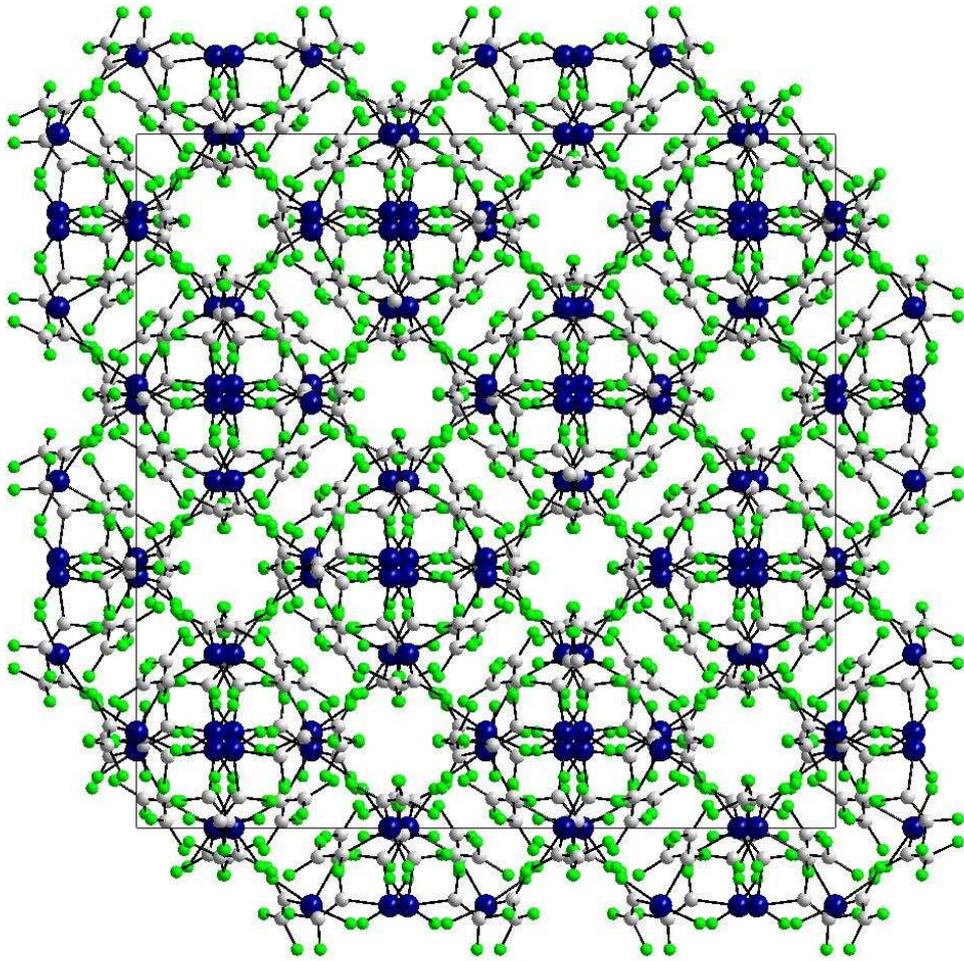
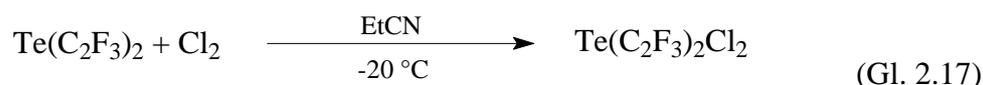


Abb. 2.29: Blick auf die Elementarzelle von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$
entlang der a-Achse

2.2.2.2. Darstellung von Bis(trifluorvinyl)tellur(IV)dichlorid

$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ kann durch Oxidation von *in situ* erzeugtem $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit elementarem Chlor als feinkristalliner farbloser Feststoff in guter Ausbeute erhalten werden. Versuche, Bis(trifluorvinyl)tellur mit Hexachlorethan zu oxidieren, waren nicht erfolgreich. Bis(trifluorvinyl)tellur(IV)dichlorid ist sowohl als Feststoff als auch in Lösung wesentlich beständiger als $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$.



Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Verbindung in CDCl_3 zeigt drei Signale, die allesamt ein komplexes Aufspaltungsmuster aufweisen (Abb. 2.30). Die Signale bei -81,4; -98,8 und -169,9 ppm können in dieser Reihenfolge den Fluoratomen F_a , F_b und F_c der Trifluorvinylgruppen zugeordnet werden, wobei dem Spektrum „Beträge“ der Kopplungskonstanten von ${}^2\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 39\text{ Hz}$, ${}^3\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 51\text{ Hz}$ und ${}^3\text{J}({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 118\text{ Hz}$ entnommen werden können.

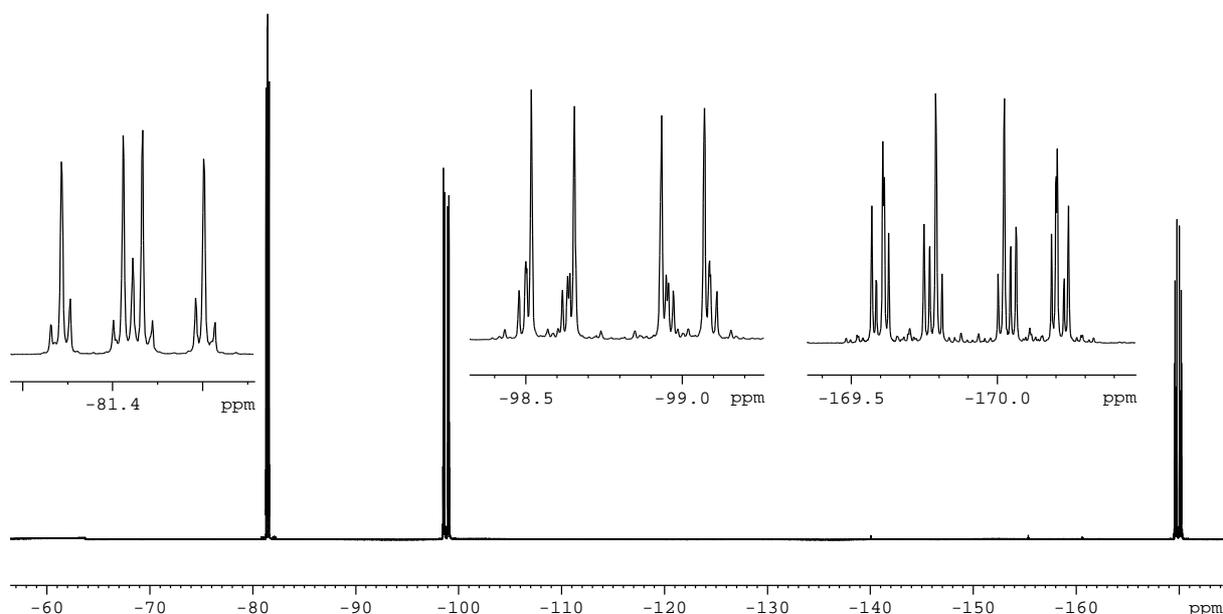


Abb. 2.30: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ in CDCl_3

Die ^{125}Te -NMR-chemische Verschiebung konnte durch ein ^{19}F - ^{125}Te -HMBC-NMR-Experiment ermittelt werden und liegt bei 788 ppm. Dieser Wert ist gegenüber der Resonanz des Difluorides deutlich zu tiefem Feld verschoben und in der stärker elektronenziehenden Wirkung des Fluors gegenüber der des Chlors begründet. Die ^{19}F - und ^{125}Te -NMR-chemischen Verschiebungen sowie sämtliche Kopplungskonstanten unterliegen wie bei $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ einer starken Lösemittelabhängigkeit (Tab. 2.12).

Tab. 2.12: Lösemittelabhängigkeit der ^{19}F -NMR chemischen Verschiebungen und der ^{19}F - ^{19}F -Kopplungskonstanten

Lösemittel		CDCl_3	CD_3CN	Et_2O
$\delta - \text{F}_a$		-81,4	-83,9	-84,5
$\delta - \text{F}_b$		-98,8	-98,4	-100,1
$\delta - \text{F}_c$		-169,9	-172,4	-172,3
$^2\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b)$	[Hz]	39	43	42
$^3\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c)$	[Hz]	51	47	47
$^3\text{J}({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c)$	[Hz]	118	115	116

Durch langsame Sublimation des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ im Vakuum bei Raumtemperatur können zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P-1 (Nr.2) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Moleküle besitzen im Kristall die nach dem VSEPR-Modell zu erwartende Ψ -trigonal-bipyramidale Struktur (Abb. 2.31).

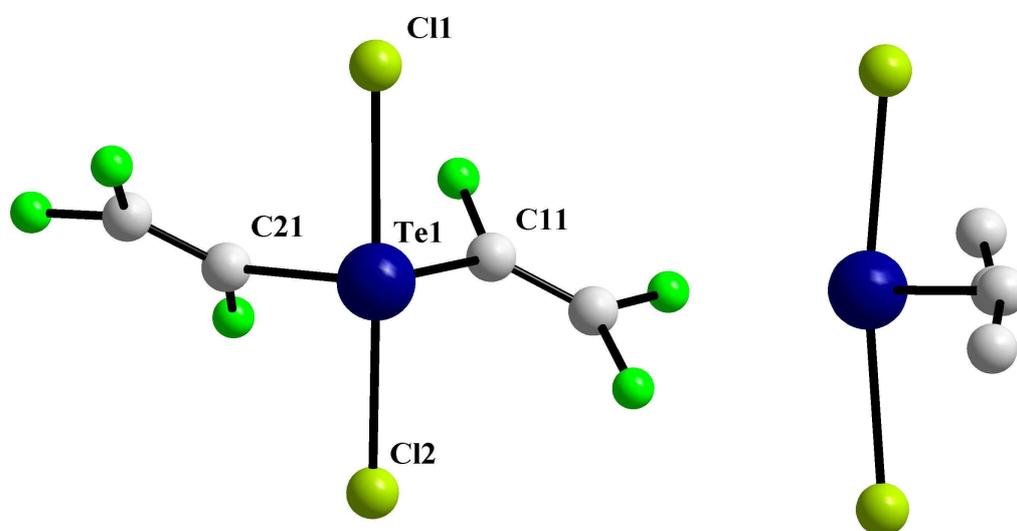


Abb. 2.31: Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ und Benennung der Atome

Tab. 2.13: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°]

Te1 – Cl1	248,9	Cl1 – Te1 – Cl2	171,7
Te1 – Cl2	248,9	C11 – Te1 – C21	91,5
Te1 – C11	210,4	Cl1` – Te1 – Cl2`	118,2
Te1 – C21	210,3		
Te1 ⋯ Cl1`	344,1		
Te1 ⋯ Cl2`	344,1		

Die Chloratome besetzen hierbei die axialen und die Trifluorvinylgruppen sowie das freie Elektronenpaar die äquatorialen Positionen. Die Te-Cl-Abstände betragen 248,9 pm und liegen damit in einem ähnlichen Bereich wie in den Verbindungen R_2TeCl_2 ($R = CF_3$ [90], $n-C_3F_7$ [33], C_6F_5 [118]). Der Winkel Cl1-Te-Cl2 beträgt $171,7^\circ$. Die Abweichung von der idealen trigonal-bipyramidalen Molekülstruktur ist durch den größeren Raumbedarf des freien Elektronenpaars sowie intermolekulare Te⋯Cl-Wechselwirkungen bedingt. So ergibt sich auch der kleine Winkel C11-Te-C21 von $91,5^\circ$. Die Tellur-Kohlenstoff-Abstände sind mit 210,3 und 210,4 pm im typischen Bereich der in dieser Arbeit strukturell charakterisierten Verbindungen.

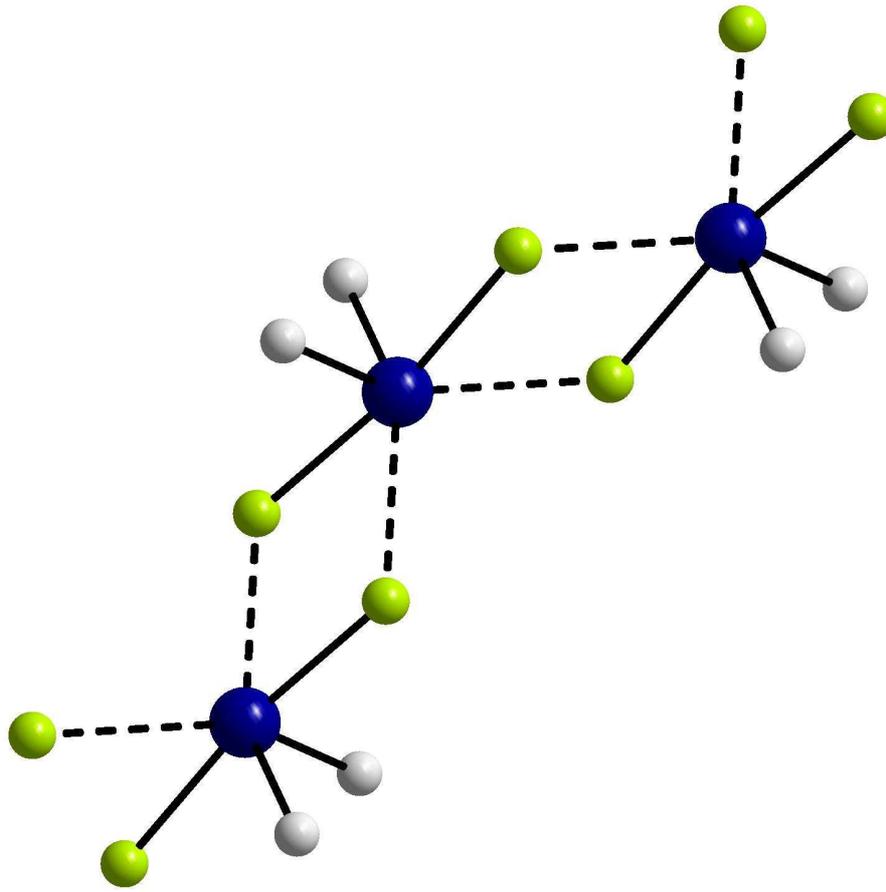


Abb. 2.32: Verknüpfung der Moleküle durch sekundäre Te-Cl-Bindungen

Durch die sekundären Te-Cl-Bindungen, kommt es zu einer Erweiterung der Koordinationsphäre des Tellurs. Da der Winkel $\text{Cl1}^{\prime}\text{-Te-Cl2}^{\prime}$ $118,2^{\circ}$ beträgt, kann in diesem Fall von einem sterisch aktiven freien Elektronenpaar ausgegangen werden, wodurch sich eine stark verzerrt Ψ -pentagonal-bipyramidale Koordination des Tellurs ergibt (Abb. 2.32). Jedes Molekül ist mit zwei weiteren in der Art verknüpft, dass sich unendliche Ketten entlang der z-Achse bilden (Abb. 2.33). Die Ausbildung kettenförmiger Strukturen ist ein oft beobachtetes Motiv in den Kristallstrukturen der Diorganytellur-Dihalogenide [z.B. 33, 118].

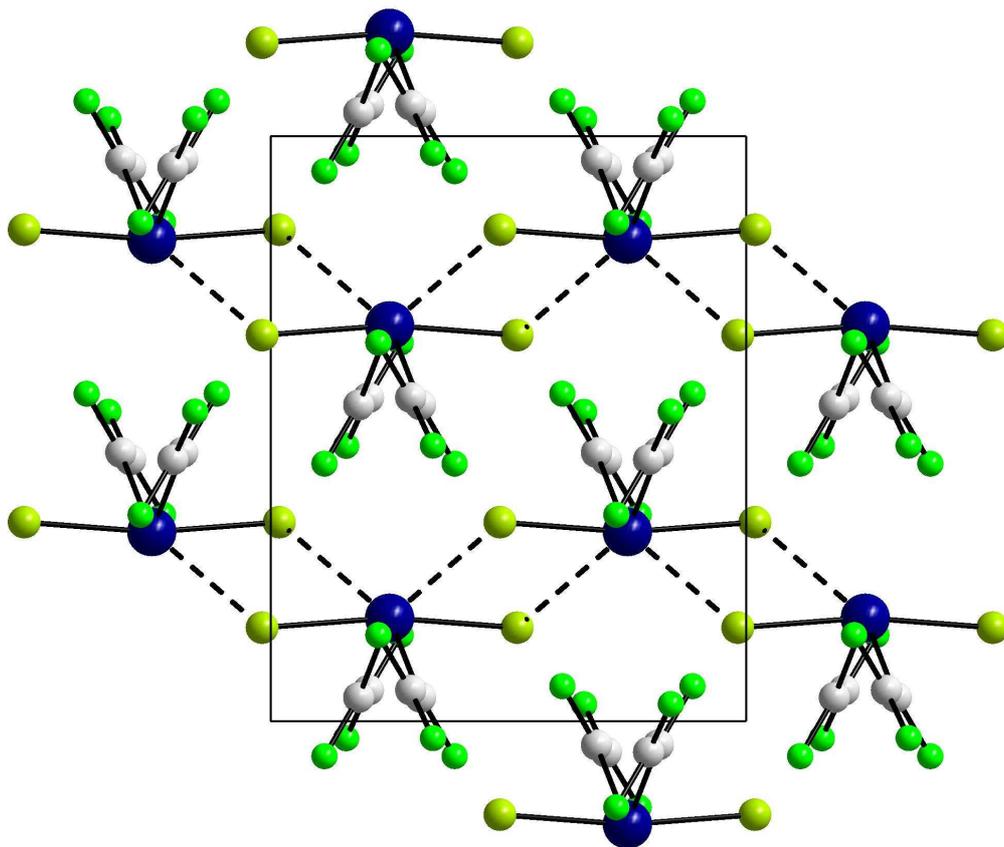


Abb.: 2.33: Blick auf die Elementarzelle von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$
entlang der a -Achse

2.2.2.3. Darstellung von Bis(trifluorvinyl)tellur(IV)dibromid

$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ kann durch Oxidation von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit elementarem Brom bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Propionitril und anschließende Sublimation des Rohproduktes als leuchtend gelber Feststoff in guter Ausbeute erhalten werden. Bei der Reaktion wird die Bildung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Br}_3$ und $\text{C}_2\text{F}_3\text{Br}$, wie sie von anderen Bis(perfluororgano)tellur-Verbindungen bekannt ist, nicht beobachtet. Dies liegt in der NMR-spektroskopischen Ausbeutebestimmung des ersten Reaktionsschrittes (Synthese von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$) begründet. Da die Fluoratome der Trifluorvinylgruppe sehr lange longitudinale Relaxationszeiten besitzen (vgl. 2.2.2.1.), wird der Gehalt an $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ in der Reaktionslösung stets etwas unterschätzt.



Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Verbindung in CDCl_3 zeigt auch in diesem Fall drei Signale, die zu Multipletts höherer Ordnung aufgespalten sind (Abb. 2. 34). Die Signale bei $-80,7$; $-97,3$ und $-167,4$ ppm werden den Fluoratomen F_a , F_b und F_c der Trifluorvinylgruppe zugeordnet und Werte für die Kopplungskonstanten von ${}^2\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 37$ Hz, ${}^3\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 51$ Hz und ${}^3\text{J}({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 118$ Hz ermittelt.

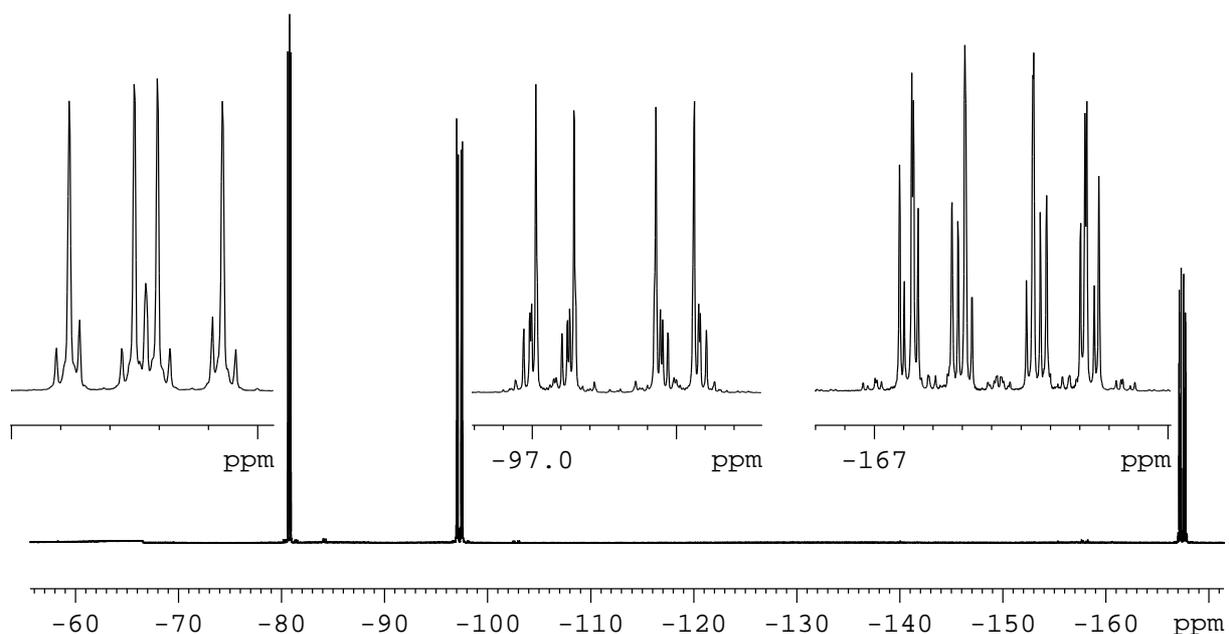


Abb. 2.34: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ in CDCl_3

Das gesamte Spektrum weist eine erstaunliche Ähnlichkeit zu dem des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ auf. Sowohl die chemischen Verschiebungen, als auch die „Beträge“ der Kopplungskonstanten und die Aufspaltungsmuster sind in beiden Spektren nahezu identisch. Selbst die durch ein ^{19}F - ^{125}Te -HMBC-NMR-Experiment ermittelte ^{125}Te -chemische Verschiebung des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ von 778 ppm unterscheidet sich nur geringfügig von der des Dichlorids. Die Verbindung zeigt ebenfalls eine Lösemittelabhängigkeit der ^{19}F -NMR chemischen Verschiebungen und der ^{19}F - ^{19}F -Kopplungskonstanten (Tab. 2.14).

Tab. 2.14: Lösemittelabhängigkeit der ^{19}F -NMR chemischen Verschiebungen und der ^{19}F - ^{19}F -Kopplungskonstanten

Lösemittel		CDCl_3	EtCN
$\delta - \text{F}_a$		-80,7	-84,2
$\delta - \text{F}_b$		-97,3	-97,2
$\delta - \text{F}_c$		-167,4	-169,9
$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b)$	[Hz]	37	41
$^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c)$	[Hz]	51	48
$^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c)$	[Hz]	118	118

Trotz dieser Gemeinsamkeiten ist $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ sowohl in Lösung als auch als Feststoff wesentlich unbeständiger als $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$. So können in Lösung schon nach kurzer Zeit die Zerfallsprodukte $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ und $\text{C}_2\text{F}_3\text{Br}$ nachgewiesen werden.

Durch langsame Sublimation im Vakuum bei Raumtemperatur können zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle.

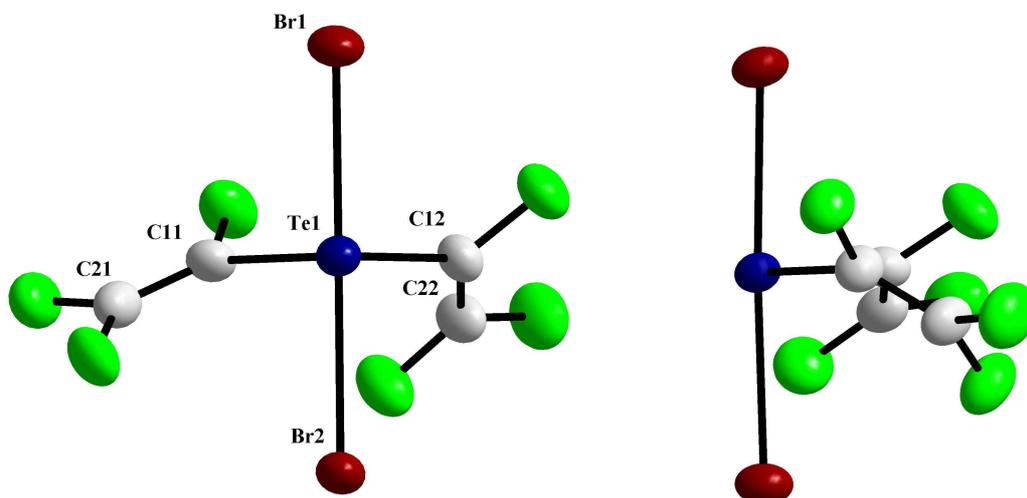


Abb. 2.35: Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ und Benennung der Atome; es ist nur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle abgebildet (Te1)

Die Moleküle besitzen ebenfalls auf den ersten Blick eine Ψ -trigonal-bipyramidale Gestalt. Die Bromatome nehmen hierbei die axialen Positionen ein, während sich die Trifluorvinylgruppen und das freie Elektronenpaar in äquatorialer Position befinden (Abb. 2.35). Die beiden Br-Te-Br-Einheiten sind mit $177,5$ und $174,2^\circ$ nahezu linear wie es für eine $4e-3c$ -Bindung zu erwarten ist und die Brom-Tellur-Abstände liegen mit $257 - 278$ pm im typischen Bereich anderer Diorganytellurdibromide [48, 118]. Die Winkel C11-Te1-C12 und C13-Te2-C14 sind mit $92,8$ bzw. $90,9^\circ$ kleiner als nach dem VSEPR-Modell erwartet. Während die interatomaren Abstände und Winkel in drei der vier Trifluorvinylgruppen mit denen anderer bislang strukturell charakterisierter Trifluorvinylverbindungen vergleichbar sind, ist eine Trifluorvinylgruppe (C14 und C24) fehlgeordnet. Die ermittelte Bindungslänge zwischen C14 und C24 liegt mit 120 pm eher im Bereich einer C-C-Dreifachbindung [117] und auch der Tellur-Kohlenstoff-Abstand ist mit $216,5$ pm 4 bis 5 pm länger als der für die restlichen Trifluorvinylgruppen bestimmte (Tab. 2.15).

Tab. 2.15: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°]

Te1 – Br1	262,0	Te2 – Br3	257,1
Te1 – Br2	270,4	Te2 – Br4	278,0
Te1 – C11	213,0	Te2 – C13	211,7
Te1 – C12	212,7	Te2 – C14	216,5
C11 – C21	129,8	C13 – C23	130,1
C12 – C22	129,9	C14 – C24	120,0
Te1 ⋯ Br3	335,1 / 342,5	Te2 ⋯ Br1	380,5
		Te2 ⋯ Br2	342,5
Br1 – Te1 – Br2	177,5	Br3 – Te2 – Br4	174,2
C11 – Te1 – C12	92,8	C13 – Te2 – C14	90,9
C11 – Te1 – Br3	172,8	C13 – Te2 – Br1	157,4
C12 – Te1 – Br3	170,7	C14 – Te2 – Br2	171,4

Die Problematik der Fehlordnung einer Trifluorvinylgruppe wurde bei der Messung eines Kristalls bei Raumtemperatur erkannt, da mit den dort erhaltenen Messwerten die Trifluorvinylgruppe nicht sinnvoll verfeinert werden konnte. Durch eine erneute Messung des Kristalls bei 170 K konnte die Fehlordnung soweit reduziert werden, dass die Trifluorvinylgruppe auch als solche erkannt werden kann. Die Koordinationsphären der Te-Atome werden durch intermolekulare Te-Br-Kontakte, die mit einer Ausnahme zwischen 335,1 und 342,5 pm liegen, aufgeweitet. Lediglich der Te2⋯Br2-Abstand ist mit 380,5 pm deutlich größer, aber immer noch kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien [78].

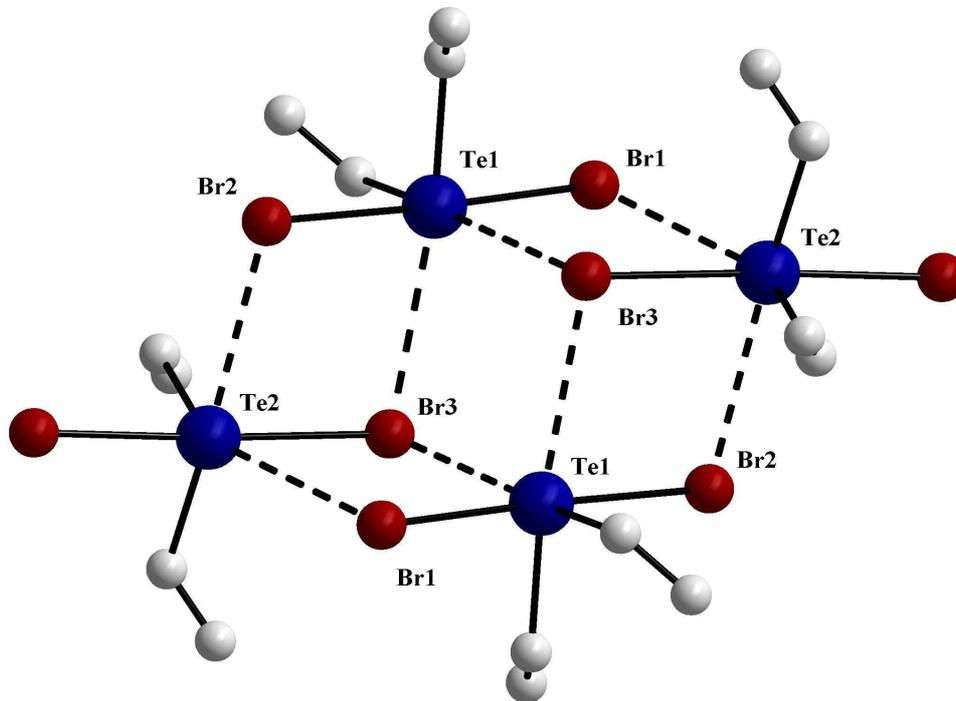


Abb. 2.36: Tetramere Anordnung der Moleküle

Durch die intermolekularen Te-Br-Kontakte werden die Moleküle in einer für Diorganyltellurdihalogenide ungewöhnlichen Weise zu Tetrameren verknüpft (s. Abb. 2.36), die der in $\alpha - \delta$ - TeI_4 [119] gleicht. Sowohl für Te1 als auch für Te2 ergibt sich somit eine verzerrt-oktaedrische Koordination. Die Abweichungen von der idealen Oktaeder-Symmetrie sind für Te1 gering, während sie für Te2 stärker ausgeprägt sind (Tab. 2.13). In beiden Fällen kann aber aufgrund der oktaedrischen Koordination des Tellurs von einem sterisch nur wenig aktivem freien Elektronenpaar ausgegangen werden. Die größere Abweichung von der Oktaeder-Symmetrie für Te2 kann durch einen Packungseffekt erklärt werden, da bedingt durch Schichtung der Tetramere $\text{Br}_4 \cdots \text{Br}_4$ -Abstände zwischen den Tetrameren von 380,7 pm vorliegen, die unterhalb der Summe der van-der Waals-Radien liegt.

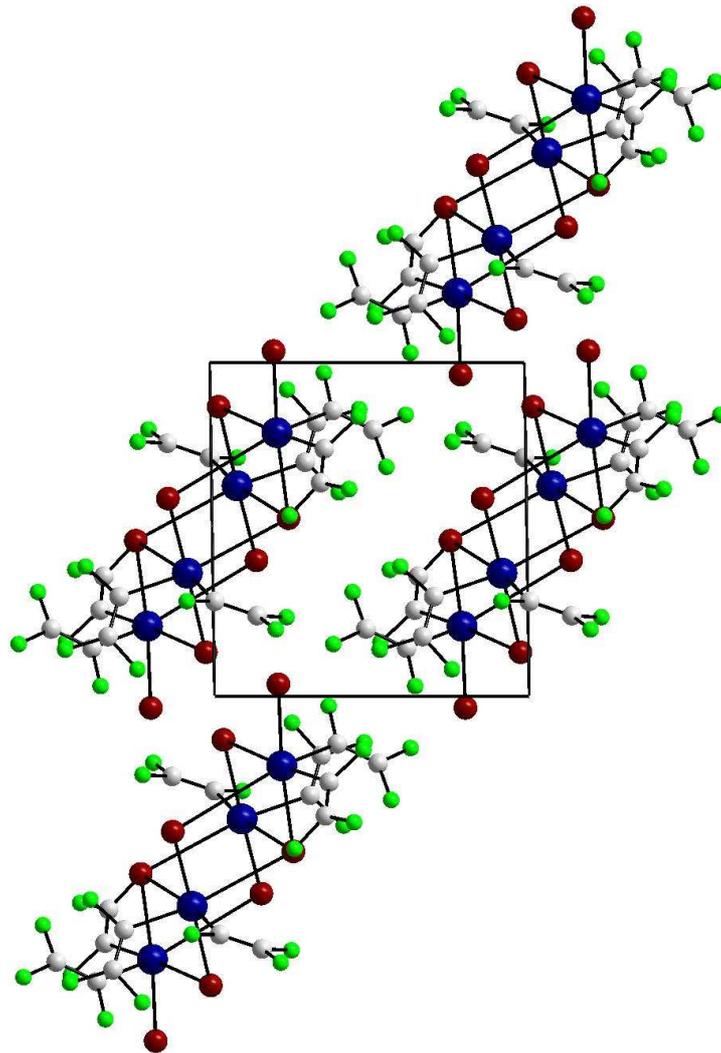


Abb.2.36: Blick auf die Elementarzelle von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$
entlang der a -Achse

2.2.2.4. Versuche zur Darstellung von Bis(trifluorvinyl)tellur(IV)-Iodverbindungen

Bis(perfluorogano)tellur(IV)-Iodverbindungen sind bislang unbekannt. Umsetzungen von $\text{Te}(\text{R}_f)_2$ mit elementarem Iod führen nicht zur Bildung von $\text{Te}(\text{R}_f)_2\text{I}_2$. Auch durch Ligandenaustauschreaktionen sind die entsprechenden Dihalogenide nicht darstellbar. Dies ist wahrscheinlich in den unterschiedlichen chemischen Härten des Iods und des Tellurs in einem hypothetischen $\text{Te}(\text{R}_f)_2\text{I}_2$ begründet. Nach dem von Pearson entwickelten HSAB-Konzept [120] ist das Iodid eine weiche Base, während Tellur in der Oxidationsstufe +IV eine harte Säure darstellt, die bevorzugt mit harten Basen reagiert.

Diorganytellur(IV)diide sind hingegen in vielen Fällen durch Reaktion von TeR_2 und elementarem Iod darstellbar [121, 122].

Da Trifluorvinyltellurverbindungen bislang gänzlich unbekannt waren, werden Umsetzungen von Bis(trifluorvinyl)tellur mit elementarem Iod vorgenommen. Außerdem werden Reaktionen zur Bildung von Bis(trifluorvinyl)tellur(IV)-Iodkationen durchgeführt. In einem solchen Kation besäße das Iod eine wesentlich größere chemische Härte, so dass die gebildeten Verbindungen eine erhöhte Stabilität aufweisen könnten.

2.2.2.4.1. Umsetzung von Bis(trifluorvinyl)tellur mit elementarem Iod

Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit elementarem Iod in Propionitril (Abb. 2.38) zeigt, nachdem die Reaktionslösung 15 Stunden zum Rückfluss erhitzt wurde, neben den Signalen nicht umgesetzten Bis(trifluorvinyl)tellurs, sechs weitere Resonanzsignale, die allesamt zu Dubletts von Dubletts aufgespalten sind und zwei Trifluorvinylverbindungen zugeordnet werden können. Die Signale bei -90,1; -115,2 und -152,3 ppm mit $^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 69$ Hz, $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 49$ Hz und $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 129$ Hz können $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$ zugeordnet werden. Bei der zweiten Verbindung, deren Resonanz bei -89,5 (F_a); -101,9 (F_b) und -155,8 (F_c) ppm detektiert wird, handelt es sich um eine Tellurverbindung, wie aus dem Satellitenspektrum der Signale der Fluoratome F_b und F_c eindeutig hervorgeht.

Die ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{125}\text{Te})$ - und ${}^2J({}^{19}\text{F}_c - {}^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstanten konnten zu 43 bzw. 86 Hz bestimmt werden. Da alle Signale keinerlei Anzeichen von Fernkopplungen aufweisen und die chemische Verschiebung von F_c nahe bei der der Fluoratome F_c in $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ liegen, liegt der Schluss nahe, dass es sich um eine Tellur(II)-Verbindung mit nur einer Trifluorvinylgruppe, nämlich um $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{I}$, handelt. Denkbar wäre allerdings auch das Vorliegen von $\text{Te}_2(\text{C}_2\text{F}_3)_2$. Da über Trifluorvinylelement-Verbindungen bislang nur wenig bekannt ist, könnte es auch sein, dass ${}^{19}\text{F} - {}^{19}\text{F}$ -Fernkopplung über zwei Telluratome nicht mehr im Spektrum zu beobachten wären. Auch die Tatsache, dass für jedes Signal nur ein ${}^{125}\text{Te}$ -Satellitenspektrum detektiert werden kann, spricht nicht gegen das Vorliegen der Ditellurverbindung, da die ${}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}$ -Kopplungskonstanten, wie im Beispiel des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$, durchaus unter 10 Hz liegen können.

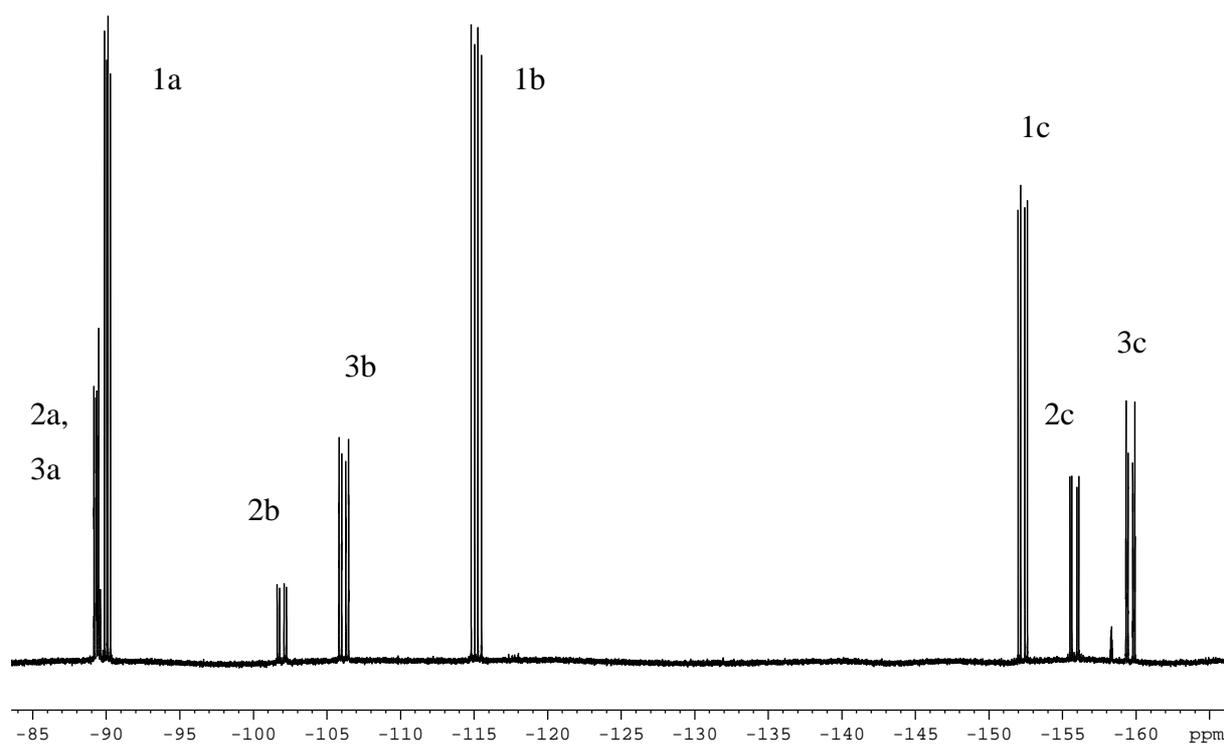


Abb. 2.38: ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit I_2 nach Erhitzen zum Rückfluss; 1a, b, c: F_a , F_b und F_c von IC_2F_3 ; 2a, b, c: F_a , F_b und F_c von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{I}$; 3a, b, c: F_a , F_b und F_c von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$;

2.2.2.4.2. Versuche zur Darstellung von $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{I}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, $[\text{BF}_4]^-$)

Da die Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit elementarem Iod wie bei allen bislang bekannten Bis(perfluororgano)tellur(II)-Verbindungen nicht zur Bildung des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{I}_2$ führt, wird der Versuch unternommen, Bis(trifluorvinyl)tellur mit Iod in Gegenwart von Silbersalzen zu oxidieren. Hierzu wird die nitrilische Lösung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit äquimolaren Mengen elementarem Iods und Silbernitrat bzw. Silbertetrafluorborat versetzt. Hierbei wird formal ein I^+ bzw. ein stark positiv polarisiertes Iodatomb auf das Tellur übertragen.

Die Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit Iod und $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ in Propionitril führt langsam zur Bildung eines gelben Niederschlages, während an der Lösung optisch keine Veränderungen zu beobachten sind. Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Lösung (Tab. 5.43) zeigt, dass hauptsächlich nicht reagiertes $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ vorliegt. Daneben werden die Resonanzsignale von drei Verbindungen des Typs BF_nX_m ($n + m = 3$ oder 4) detektiert. Das Signal bei $-151,6$ ppm kann dem Tetrafluorborat zugeordnet werden, während es sich bei dem sehr breiten Resonanzsignal bei $-154,6$ ppm um Borate des Typs $[\text{BF}_n\text{I}_m]^-$ ($n + m = 4$) handeln könnte, die in Lösung schnellen Austauschreaktionen unterliegen [123]. Außer diesen Signalen kann in geringem Ausmaß die Bildung von $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$ nachgewiesen werden.

Der Niederschlag wird abgetrennt und mit DMF-d_7 versetzt, wobei nur ein Teil in Lösung geht. Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Lösung (Tab. 5.44) zeigt zwei intensitätsstarke Signale bei ca. $-150,7$ und $-151,2$ ppm, die $[\text{BF}_4]^-$ bzw. einer nicht eindeutig identifizierbaren Bor-Fluor-Verbindungen zugeordnet werden können. Auch hier könnte es sich um Borate des Typs $[\text{BF}_n\text{I}_m]^-$ ($n + m = 4$) handeln. Darüber hinaus sind noch die sehr intensitätsschwachen Signale der Resonanzen dreier Trifluorvinylverbindungen und einer weiteren BF_3X -Verbindung bei $-149,6$ ppm detektierbar. Bei zwei der Trifluorvinylverbindungen handelt es sich um $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$ ($\delta = -90,2$ (F_a); $-115,6$ (F_b); $-152,8$ (F_c); $^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 71$ Hz, $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 45$ Hz und $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 128$ Hz) und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ ($\delta = -91,5$ (F_a); $-107,7$ (F_b); $-158,9$ (F_c); $^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 58$ Hz, $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 36$ Hz und $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 129$ Hz). Die Resonanzsignale der dritten Trifluorvinylverbindung liegen im Bereich der chemischen Verschiebungen von Trifluorvinyltellur(IV)-Verbindungen. Die Signale, die allesamt komplexe Aufspaltungsmuster zeigen, liegen bei $-87,0$; $-105,1$ und $-180,6$ ppm, die ermittelten Kopplungskonstanten besitzen Werte von $^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 50$ Hz, $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 40$ Hz und $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 111$ Hz.

Von dem abgetrennten Feststoff wird ein Massenspektrum aufgenommen. Anfangs werden nur die Fragmente $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}]^+$, $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2]^+$, ihre weiteren Abbauprodukte sowie I_2^+ detektiert. Erst bei höherer Temperatur wird auch das Fragment $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{I}]^+$ beobachtet.

Während die ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen, dass eine Reaktion nur in untergeordnetem Maße stattfindet, deuten die beobachteten Resonanzen im Bereich der Trifluorvinyltellur(IV)-Verbindungen sowie die Massenspektren daraufhin, dass zumindest intermediär ein Bis(trifluorvinyl)tellur(IV)-Iodkation gebildet wird (Abb. 2.39). Der mögliche Zerfall dieses Kations zu $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$ und $[\text{TeR}]^+$, welches anschließend z.B. mit $[\text{BF}_4]^-$ reagiert, kann die Bildung des nachgewiesenen $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$ erklären. Es müssen aber noch eingehendere Untersuchungen durchgeführt werden, um diese Vermutung zu bestätigen.

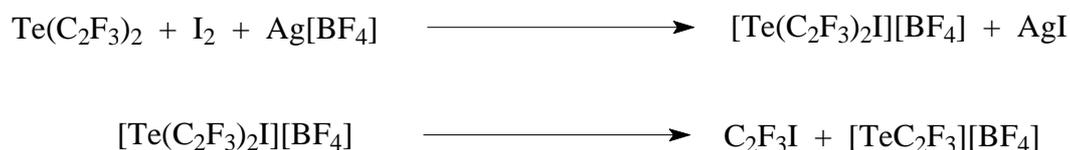


Abb.2.39: mögliche Reaktionsabfolge, die zur Bildung von $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$ führt;

$[\text{TeC}_2\text{F}_3]^+$ wäre äußerst Lewis-azide und würde rasch weiterreagieren

Die Reaktion von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit Iod in Gegenwart von AgNO_3 verläuft hingegen vollkommen anders. Unmittelbar nach Zugabe des Silbernitrats fällt ein gelber Feststoff aus, und die anfänglich rotbraune Lösung färbt sich schwachgelb. Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach einer Stunde zeigt hauptsächlich nicht umgesetztes $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$. Allerdings finden sich auch die Signale von vier Trifluorvinylverbindungen, bei denen die Resonanzen der Fluoratome F_c bei ca. -180 ppm liegen, im Bereich der Trifluorvinyltellur(IV)-Verbindungen. Da die Signale relativ intensitätsschwach sind und sich außerdem teilweise noch überlagern, kann lediglich die Verbindung $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ zweifelsfrei nachgewiesen werden.

In einem weiteren ^{19}F -NMR-Spektrum nach 20 Stunden Reaktionszeit (Abb. 2.40) können diese Signale nicht mehr beobachtet werden. Stattdessen zeigt das Spektrum nun fünf intensitätsstarke Signale. Dies sind drei Dubletts von Dubletts ($\delta = -89,3$ (F_a); $-106,1$ (F_b); $-159,5$ (F_c); $^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 53$ Hz, $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 39$ Hz und $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 130$ Hz), die $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ zugeordnet werden können, sowie ein Dublett bei $-38,6$ und ein Quintett bei $-32,9$ ppm, die dem axialen bzw. den vier äquatorialen Fluoratomen in $[\text{TeF}_5]^-$ zugeordnet werden können. Die $^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante beträgt 50 Hz. Für das axiale Fluoratom kann ein Betrag der $^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstanten von 2943 Hz bestimmt werden, während die $^1\text{J}(^{19} - ^{125}\text{Te})$ - und $^1\text{J}(^{19} - ^{123}\text{Te})$ -Kopplungskonstanten der äquatorialen Fluoratome 1416 und 1178 Hz betragen.

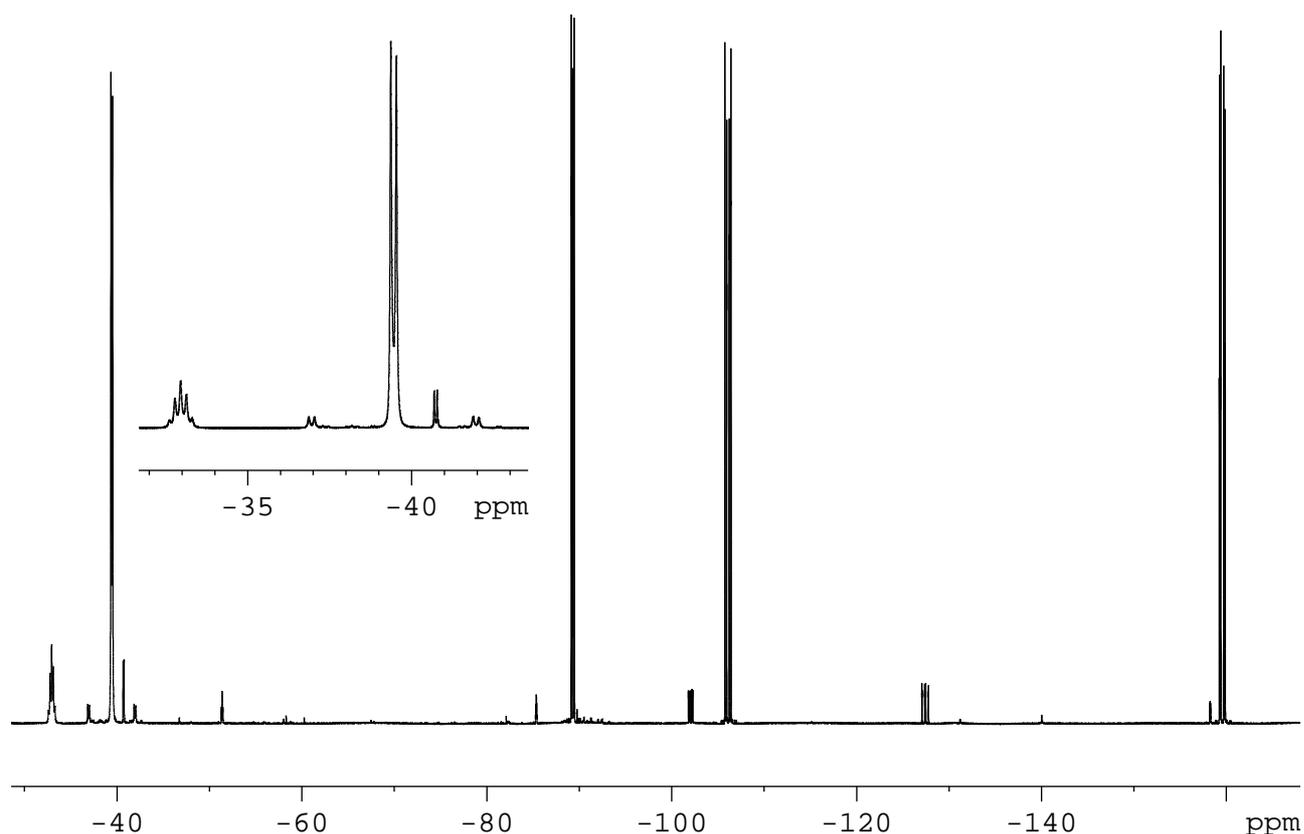
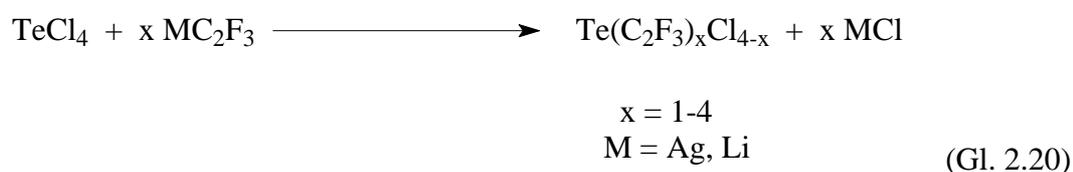


Abb. 2.40: ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit I_2 in Gegenwart von AgNO_3 nach 20 Stunden; der Bereich mit den Signalen des $[\text{TeF}_5]^-$ ist nochmals gespreizt dargestellt

Die Reaktion von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit Iod und Silbernitrat führt also zur Oxidation von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$, allerdings wird unter den gegebenen Reaktionsbedingungen auch die Trifluorvinylgruppe angegriffen. Die Oxidation kann entweder durch ein, durch Koordination an Silber(I) stark polarisiertes Iodmolekül oder durch ein durch Reaktion von Iod mit Silbernitrat entstandenes Iodnitrat [124] erfolgt sein. Die Oxidation erfolgt aber relativ langsam, da anfangs nur sehr geringe Mengen der Tellur(IV)-Verbindungen nachgewiesen werden können. Nach 20 Stunden Reaktionszeit ist zwar ein wesentlich größerer Anteil des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ oxidiert, die anfangs gebildeten Verbindungen sind jedoch nicht stabil, sondern zersetzen sich zu $[\text{TeF}_5]^-$.

2.2.3. Versuche zur Darstellung von Trifluorvinyltellur(IV)-Verbindungen durch Umsetzung von TeCl_4 mit MC_2F_3 (M = Ag, Li)

Bis(trifluorvinyl)tellurdihalogenide sind, wie unter 2.2.2. dargelegt, durch Oxidation von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ in hoher Reinheit darstellbar. Auf diesem Wege werden jedoch nur Ausbeuten von ca. 1 mmol erzielt, was die weitere Untersuchung ihres Reaktionsverhaltens erschwert. Da sich $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ am beständigsten gegen Hydrolyse und andere Zerfallsreaktionen erwiesen hat, wird daher ein einfacher Weg zur Darstellung präparativer Mengen $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ gesucht. Hierbei bietet sich die Metathese von TeCl_4 mit MC_2F_3 (M = Ag, Li) an, da in analogen Reaktionen sowohl $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$ als auch $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ durch Reaktion von TeCl_4 mit AgC_6F_5 zugänglich sind [73]. Durch solche Metathesereaktionen könnten sich eventuell nicht nur $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$, sondern auch andere Trifluorvinyltellur(IV)-Verbindungen darstellen lassen (Gl. 2.20).



2.2.3.1. Umsetzungen von TeCl_4 mit AgC_2F_3

Umsetzungen von TeCl_4 mit einem und zwei Äquivalenten AgC_2F_3 führen zur Bildung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$, sowie eines farblosen feinkörnigen Niederschlags, bei dem es sich augenscheinlich nicht um Silberchlorid handelt und dessen Zusammensetzung nicht geklärt werden konnte.

Die Identifizierung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ gelingt durch Vergleich mit den NMR-Daten der Reinsubstanz, während die alleinige NMR-spektroskopische Charakterisierung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$ nicht ganz eindeutig ist². Die Resonanzsignale des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3$ finden sich im ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von TeCl_4 mit einem Äquivalent AgC_2F_3 (Tab. 5.49 und 5.50) bei -88,4 (F_a), -93,4 (F_b) und -164,8 ppm (F_c) und sind allesamt zu Dubletts von Dubletts aufgespalten, ohne weitere komplexe Auspaltungsmuster (Abb.2.41). Die Kopplungskonstanten betragen $^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 38$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 46$ Hz und $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 118$ Hz. Durch ein $^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}$ -HMBC-NMR-Experiment kann die ^{125}Te -NMR-chemische Verschiebung zu 1169 ppm bestimmt werden. Als Signallagen des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$ können im ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von TeCl_4 mit 2 Äquivalenten AgC_2F_3 (Tab. 5.53 und 5.54) drei Dubletts von Dubletts bei -77,5 (F_a); -99,9 (F_b) und -176,3 (F_c) ppm bestimmt werden, die allesamt weitere komplexe Aufspaltungsmuster besitzen (Abb. 2.41). Die dem Spektrum entnommenen Kopplungskonstanten können zu $^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 34$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 48$ Hz und $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 112$ Hz bestimmt werden. Die ^{125}Te -NMR-chemische Verschiebung liegt bei 717 ppm (Bestimmung über $^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}$ -HMBC-NMR-Experiment).

² Es war nicht möglich die ^{19}F - und ^{125}Te -NMR-spektroskopischen Daten aller drei Verbindungen aus der Untersuchung eines einzigen Reaktionsansatzes zu erhalten. Die hier angegebenen Daten der Verbindungen $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$ stammen daher aus zwei unterschiedlichen Ansätzen.

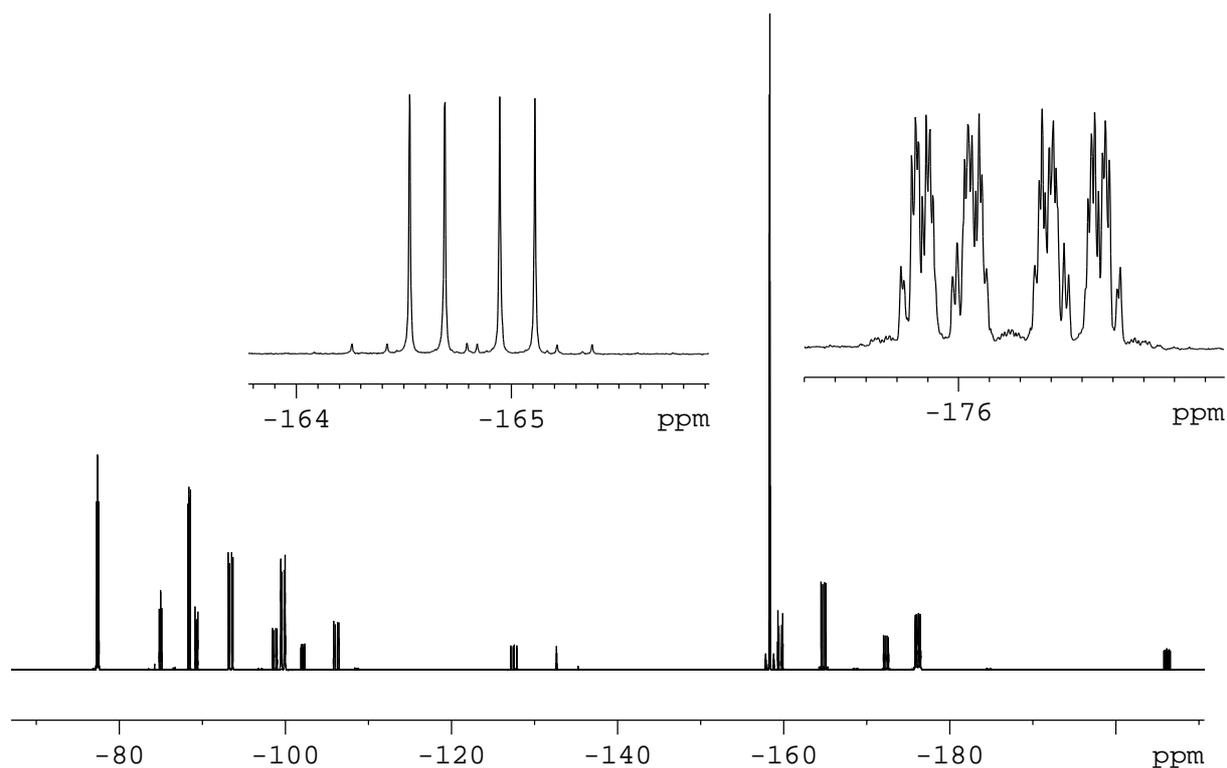


Abb. 2.41: ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktion von TeCl_4 mit einem Äquivalent AgC_2F_3 in Propionitril bei Raumtemperatur; die Signale der Fluoratome F_c der Verbindungen $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$ sind gespreizt dargestellt

Aus dem Aufspaltungsmuster der Fluoratome der Trifluorvinylgruppen der postulierten Verbindung $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$ lässt sich nur erkennen, dass mehr als zwei Trifluorvinylgruppen an Tellur gebunden sind. Eine Aussage darüber, ob drei oder vier Trifluorvinylgruppen vorliegen, kann nicht getroffen werden. Gleiches gilt für $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3$, dessen F_c -Resonanz mit $-164,8$ ppm sehr nahe bei für Trifluorvinyltellur(II)-Verbindungen üblichen Werten liegt (vgl. 2.2.1.), allerdings deutet die ^{125}Te -NMR-chemische Verschiebung, deren Wert nahe bei dem für TeCl_4 liegt [125], auf das Vorliegen einer Tellur(IV)-Verbindung. Aus diesem Grund wurde von der Reaktionslösung ein negatives ESI-Massenspektrum aufgenommen, in dem die Ionen $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}_2]^-$, $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_3]^-$ und $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_4]^-$ nachgewiesen werden können. Dies belegt, dass die postulierten Verbindungen auch tatsächlich in der Reaktionslösung vorliegen.

Die Verbindungen sind in der Reaktionslösung über Wochen nachweisbar, wobei lediglich eine langsame Zersetzung des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$ beobachtet wird. Durch Einengen der Reaktionslösung im Vakuum können $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$ von den anderen fluorhaltigen Bestandteilen getrennt werden, eine Trennung der Verbindungen ist bis jetzt jedoch noch nicht gelungen.

Die Umsetzung von TeCl_4 mit drei Äquivalenten AgC_2F_3 liefert die gleichen Reaktionsprodukte wie die Reaktionen mit einem oder zwei Äquivalenten. Allerdings zersetzen sich die gebildeten Te(IV)-Verbindungen innerhalb weniger Tage unter anderem zu $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ und $\text{C}_2\text{F}_3\text{H}$. ^{19}F -NMR-spektroskopisch können bei den Umsetzungen mit drei und vier Äquivalenten Austauschprozesse in der Lösung nachgewiesen werden, die bislang noch nicht verstanden werden. So zeigen ^{19}F -NMR-Spektren eines Ansatzes, die in einem Zeitraum von einer bis 36 Stunden nach Erwärmen auf Raumtemperatur aufgenommen wurden (Abb. 2.41), eine Tieffeldverschiebung der Signale von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$ von ca. 2 ppm während gleichzeitig die Signale immer breiter werden, so dass nach 13 Stunden jegliche Kopplungsinformation verloren geht, ehe nach 36 Stunden wieder scharfe Signale erkennbar sind.

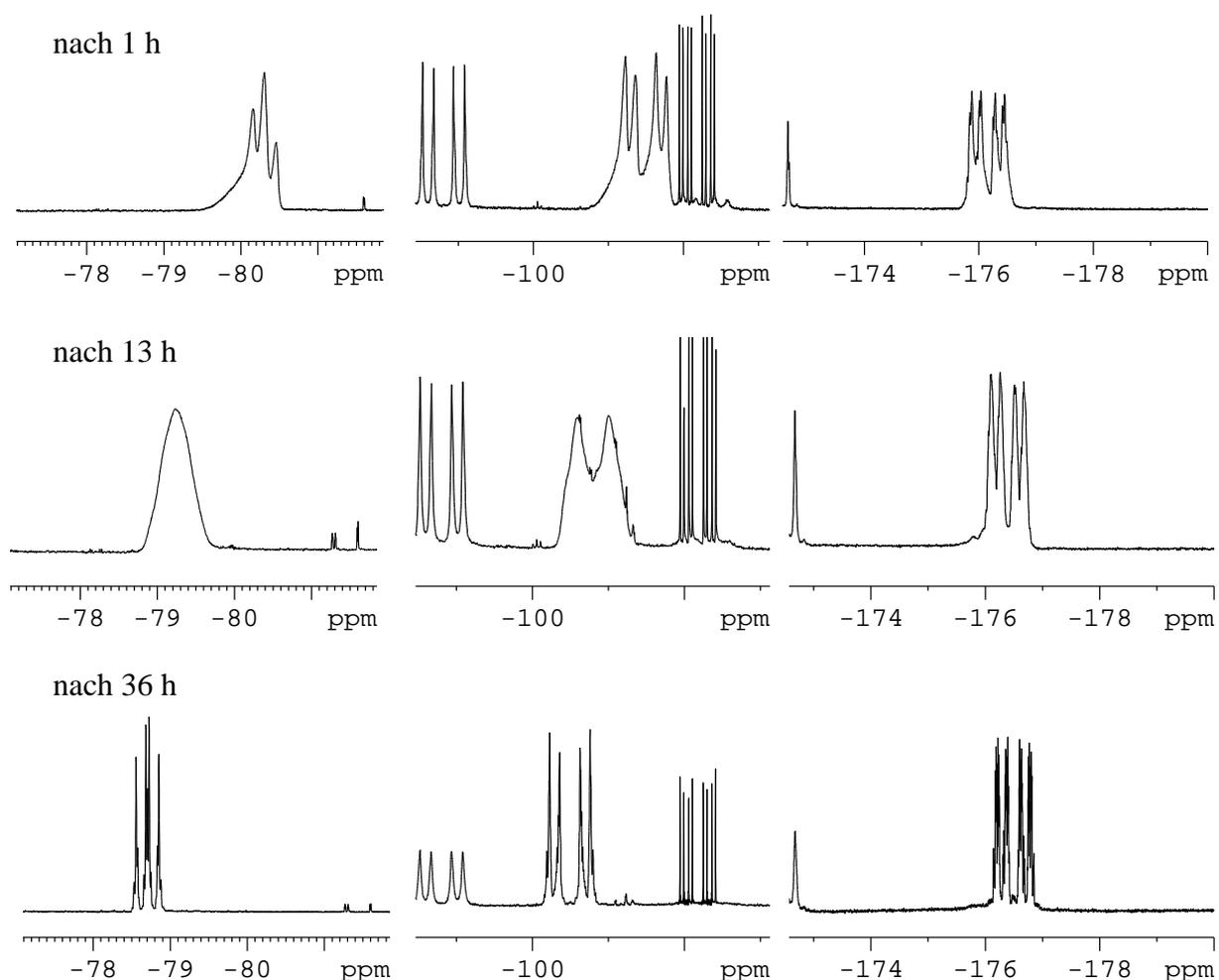


Abb. 2.41: Habitus der Signale von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$ in der Reaktionslösung der Umsetzung von TeCl_4 mit drei Äquivalenten AgC_2F_3 nach Erwärmen auf Raumtemperatur innerhalb von 36 Stunden

Die Umsetzungen von TeCl_4 mit vier Äquivalenten AgC_2F_3 liefern hingegen kein einheitliches Bild. Generell lässt sich die Tendenz erkennen, dass sich bei Erwärmung der Reaktionsansätze auf Raumtemperatur zuvor gebildete Tellur(IV)-Verbindungen zu $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ und $\text{C}_2\text{F}_3\text{H}$ zersetzen. In einigen Ansätzen lassen sich Spuren an $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$ nachweisen, während bei anderen die Bildung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ beobachtet wird. Die Bildung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ wird auch bei der Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ mit zwei Äquivalenten AgC_2F_3 beobachtet (vgl. 2.2.4.2.4.). In dem im experimentellen Teil beschriebenen Reaktionsansatz wird bei tiefer Temperatur (Tab. 5.58 und 5.59) ^{19}F -NMR-spektroskopisch die Bildung zweier verschiedener Trifluorvinyltellurverbindungen beobachtet (Abb. 2.42), deren Signale durch ablaufende Austauschprozesse stark verbreitert sind. Die Signale der ersten Verbindung werden bei $-85,1$ (F_a); $-105,0$ (F_b) und $-176,6$ ppm (F_c) detektiert. Im ^{19}F - ^{125}Te -HMBC-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abb. 2.43) wird die Resonanz dieser Verbindung bei 646 ppm beobachtet. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$, da diese Signallagen auch in den Tieftemperatur-NMR-Spektren von Reaktionsansätzen gefunden werden, bei denen $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$ gebildet wird. Die Hochfeldverschiebung der Fluoratome F_a und F_b sowie des Tellurs deuten auf eine Adduktbildung oder Austauschprozesse hin, wie sie weiter oben schon beschrieben sind.

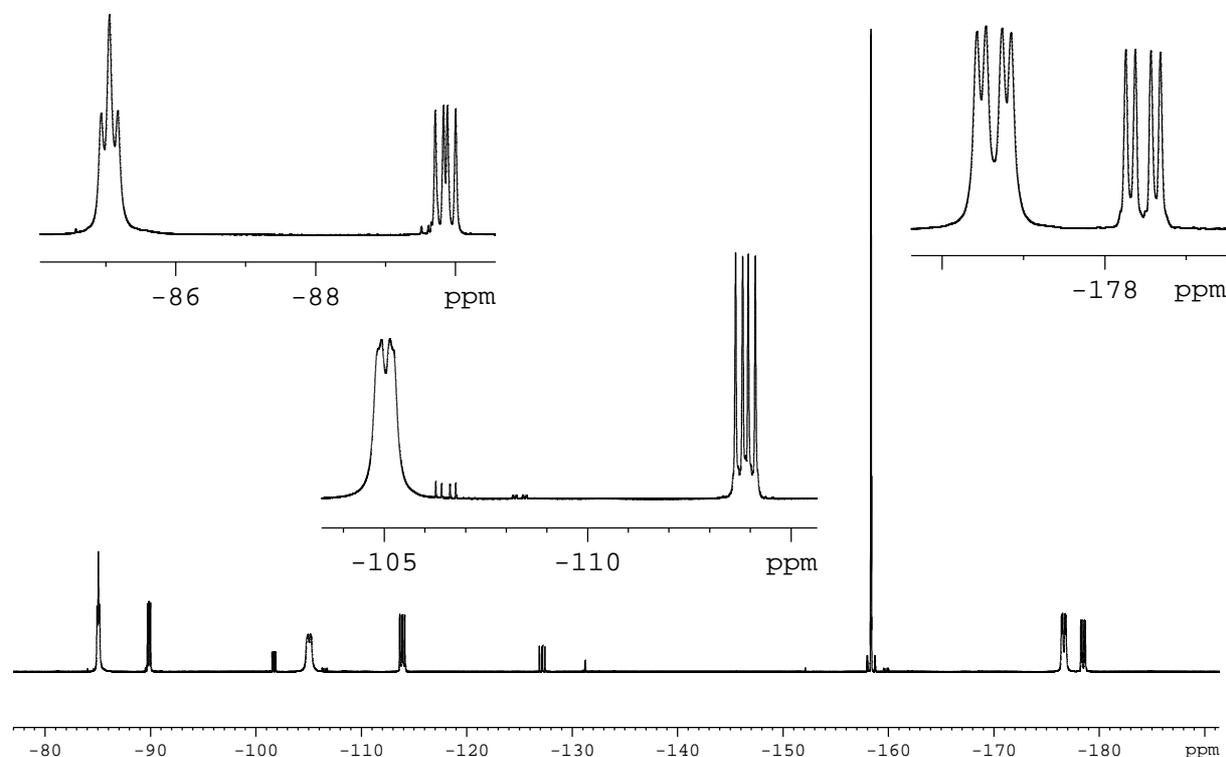


Abb. 2.42: ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktion von TeCl_4 mit vier Äquivalenten AgC_2F_3 in Propionitril bei -40 °C

Die Signale der zweiten Verbindung finden sich im ^{19}F -NMR-Spektrum bei -89,9 (F_a); -113,9 (F_b) und -178,5 (F_c) ppm. Das ^{19}F - ^{125}Te -HMBC-NMR-Spektrum zeigt für diese Signale zwei unterschiedliche ^{125}Te -NMR chemische Verschiebungen bei 534 und 438 ppm. Dies deutet auf einen schnellen Austausch zwischen zwei Trifluorvinyltellur-Verbindungen hin. Aufgrund der starken Hochfeldverschiebung der Resonanzen der Fluoratome F_a , F_b und des Tellurs, ist eine Beteiligung von anionischen Spezies an dem Austauschprozess anzunehmen. Möglich wäre das Vorliegen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_4$ und $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_5]^-$ (Gl. 2.21).



Dass solche und ähnliche Gleichgewichte unter Beteiligung von Silberverbindungen vorliegen, ist wahrscheinlich, da bei den durchgeführten Ligandenaustauschreaktionen mit AgC_2F_3 NMR-spektroskopisch weder AgC_2F_3 noch $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_3)_2]^-$ in der Reaktionslösung nachgewiesen werden kann, während in Umsetzungen mit AgC_6F_5 häufig (noch) nicht reagiertes AgC_6F_5 beobachtet wird.

Bei Erwärmung des Ansatzes auf Raumtemperatur werden diese Spezies bis auf geringe Mengen $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$ nicht mehr beobachtet (Tab. 5.60). Stattdessen kommt es zur Bildung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$, $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ und $\text{C}_2\text{F}_3\text{H}$. Das Entstehen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ ist auf Polymerisations-Reaktionen der Trifluorvinylgruppe zurückzuführen, bei denen Fluorid freigesetzt wird. Für eine Reaktion der Trifluorvinylgruppen spricht auch, dass in den ^{19}F -NMR-Spektren immer auch Signale geringer Intensität gefunden werden, die sehr komplexe Aufspaltungsmuster aufweisen.

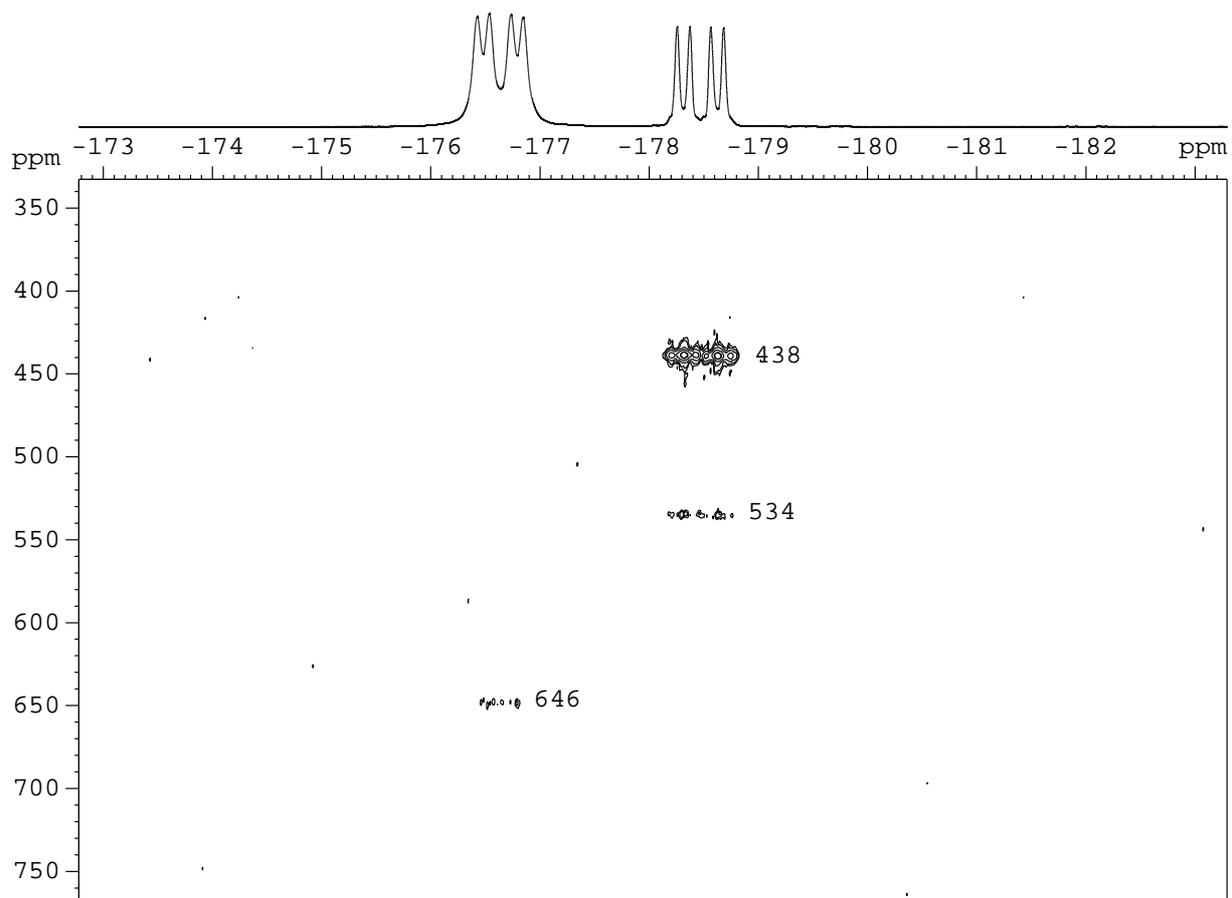
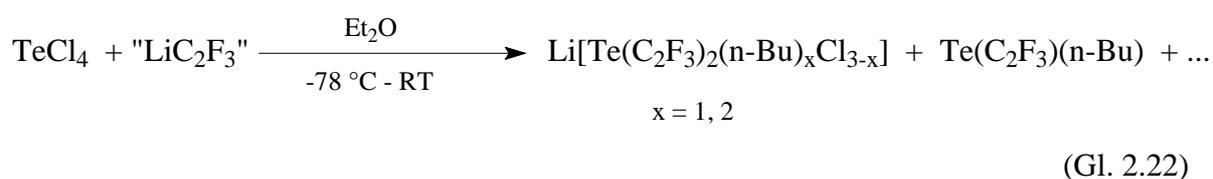


Abb. 2.43: ^{19}F - ^{125}Te -HMBC-NMR-Spektrum der Reaktion von TeCl_4 mit vier Äquivalenten AgC_2F_3 in Propionitril bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$

Die vorgenommenen Versuche zur Darstellung von Trifluorvinyltellur-Verbindungen aus TeCl_4 und AgC_2F_3 zeigen, dass sich auf diesem Wege zwar Trifluorvinyltellur-Verbindungen darstellen lassen, es aber nicht möglich ist, nur ein einziges Produkt gezielt herzustellen. Bei Umsetzungen von TeCl_4 mit drei und besonders mit vier Äquivalenten AgC_2F_3 können in der Lösung ablaufende Austauschprozesse nachgewiesen werden, die auf einen komplexen Reaktionsablauf schließen lassen. Darüber hinaus wird auch eine zunehmende Reaktion an den Trifluorvinylgruppen beobachtet. Diese Kondensationsreaktionen sind wahrscheinlich auch für die schlechte Reproduzierbarkeit der Umsetzungen von TeCl_4 mit vier Äquivalenten AgC_2F_3 verantwortlich.

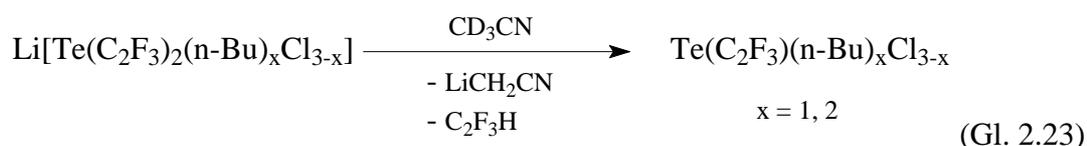
2.2.3.2. Umsetzungen von TeCl_4 mit LiC_2F_3

Die Umsetzungen von TeCl_4 mit LiC_2F_3 liefern je nach Reaktionsbedingungen verschiedene Produkte in unterschiedlichen Verteilungen (Gl. 2.22). Dies ist, wie schon bei der Umsetzung von LiC_2F_3 mit elementarem Tellur beschrieben, in der Generierung des Trifluorvinyllithiums aus 1,1,1,2-Tetrafluorethan und *n*-BuLi begründet. Es war bis jetzt noch nicht möglich, eine vollständige Umsetzung des *n*-BuLi zu erreichen, weshalb die *n*-Butylgruppe in nukleophilen Reaktionen immer mit der Trifluorvinylgruppe konkurriert.



Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben einem intensiven Signal der CF_3 -Gruppe von nicht umgesetztem 1,1,1,2-Tetrafluorethan und geringen Mengen $\text{C}_2\text{F}_3\text{H}$, die Signale von zwei Trifluorvinyltellurverbindungen. Die Signale bei -90,5; -109,1 und -158,0 ppm sind zu Dubletts von Dubletts ohne weitere Feinaufspaltung aufgespalten und können aufgrund der chemischen Verschiebungen und der ermittelten $^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}$ -Kopplungskonstanten von $^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 58\text{ Hz}$, $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 35\text{ Hz}$ und $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 136\text{ Hz}$ den Fluoratomen F_a , F_b und F_c von *n*-Butyl(trifluorvinyl)tellur zugeordnet werden (vgl. 2.2.1.2.). Die Signale der zweiten Verbindung liegen bei $\delta = -94,6$ (F_a); -126,5 (F_b) und -180,2 (F_c) und sind zu Dubletts von Dubletts aufgespalten, die noch weitere, komplexe Aufspaltungsmuster besitzen. Aus der Lage der Resonanz von F_c geht eindeutig hervor, dass es sich um eine Tellur(IV)-Verbindung handelt. Die Feinaufspaltung der NMR-Signale und die signifikante Hochfeldverschiebung der Resonanzen der Fluoratome F_a und F_b deuten auf das Vorliegen eines Anions des Typs $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{n-Bu})_x\text{Cl}_{3-x}]^-$ (mit $x = 1, 2$) hin. Ein weiteres Indiz für ein solches Anion ergibt sich aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum des aus der Lösung isolierten braunen Öls in CD_3CN (Tab. 5.62). Hier zeigt sich, dass $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{n-Bu})_x\text{Cl}_{3-x}]^-$ mit dem Lösemittel langsam unter $\text{C}_2\text{F}_3\text{H}$ - und $\text{C}_2\text{F}_3\text{D}$ -Entwicklung zu einer neuen Trifluorvinylverbindung reagiert (Gl.2.23). Die Resonanzsignale dieser neuen Verbindung liegen bei -86,8; -115,7 und -182,7 ppm und sind zu Dubletts von Dubletts ohne weitere Aufspaltungsmuster aufgespalten. Die Kopplungskonstanten betragen $^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 66\text{ Hz}$, $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 41\text{ Hz}$ und $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 119\text{ Hz}$, und bei allen Signalen ist das ^{125}Te -Satellitenspektrum erkennbar. Da

das Aufspaltungsmuster der Trifluorvinylgruppen in den ^{19}F -NMR-Spektren eindeutig für die Bindung einer einzelnen Trifluorvinylgruppe an Tellur spricht, es sich jedoch nicht um $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3$ handelt, müssen noch n -Butylgruppen an Tellur gebunden sein. Es ist wahrscheinlich, dass ein oder zwei n -Butylgruppen an Tellur gebunden sind, da bei drei n -Butylgruppen eine Tetraorganotellur(IV)-Verbindung vorliegen würde, welche in der Regel jedoch nicht bei Raumtemperatur in Lösung beständig sind, sondern sich zersetzen [37]. Bei der Verbindung handelt es daher vermutlich um $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})_x\text{Cl}_{3-x}$ ($x = 1, 2$).

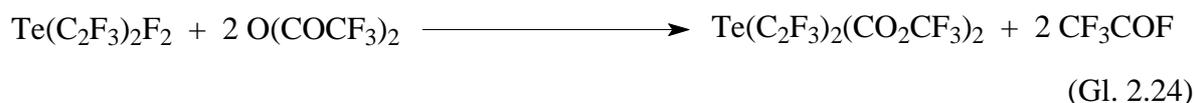


In anderen Umsetzungen wird die Bildung des Anions nicht beobachtet, $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})_x\text{Cl}_{3-x}$ ($x = 1, 2$) ist jedoch immer ein Hauptprodukt der Reaktionen. Die Reaktionen führen oftmals zur Bildung einer Reihe anderer Verbindungen, die teilweise nicht identifiziert werden können. $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})$ werden jedoch fast immer als Reaktionsprodukte erhalten, während die gewünschten Tellur(IV)-Verbindungen wie $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$, wenn überhaupt, nur in Spuren gefunden werden. Auch diese Methode eröffnet also keinen einfachen präparativen Zugang zu Trifluorvinyltellur(IV)-Verbindungen. Selbst wenn die Problematik der vollständigen Umsetzung des $n\text{-BuLi}$ gelöst ist, scheint es fraglich, ob selektiv Trifluorvinyltellur(IV)-Verbindungen auf diesem Wege darstellbar sind.

2.2.4. Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der Bis(trifluorvinyl)tellurdihalogenide

2.2.4.1. Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$

$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$ ist analog der Darstellung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$ durch Reaktion von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit Trifluoressigsäureanhydrid synthetisierbar [126] und wird nach Sublimation des Rohproduktes in Form farbloser Nadeln in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten (Gl. 2.24)



In weiteren Experimenten zeigt sich, dass $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$ auch durch Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{O})\text{CF}_3$ und durch Oxidation von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$ zugänglich ist (Gl 2.25, 2.26). Die Reaktion von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit Trifluoressigsäureanhydrid liefert aber die besten Ausbeuten und verläuft ohne Bildung von Nebenprodukten. Auch eine Reaktion an der Doppelbindung wurde in keinem Fall beobachtet.



$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$ ist wie $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ sehr empfindlich gegen Hydrolyse und zersetzt sich selbst unter Schutzgas innerhalb weniger Wochen unter Bildung eines grau-braunen Feststoffs.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß vier Signale, die den chemisch nicht äquivalenten Fluoratomen des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$ zugeordnet werden können (Abb. 2.44). Die Resonanzen der Fluoratome der Trifluorvinylgruppen werden bei -81,2; -101,8 und -178,6 ppm detektiert und können in dieser Reihenfolge F_a , F_b und F_c zugeordnet werden. Alle Signale sind zu Dubletts von Dubletts aufgespalten, die darüber hinaus noch weitere

komplexe Aufspaltungsmuster, verursacht durch 4J - und $^5J(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F})$ -Kopplungen zwischen den Fluoratomen der Trifluorvinylgruppen, aufweisen. Die 2J - und $^3J(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten können zu $^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 42 \text{ Hz}$, $^3J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 47 \text{ Hz}$ und $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 114 \text{ Hz}$ bestimmt werden. Das Signal der Trifluoracetatgruppe ist ein Singulett bei $-75,5 \text{ ppm}$. Die ^{125}Te -NMR chemische Verschiebung wird zu 906 ppm bestimmt.

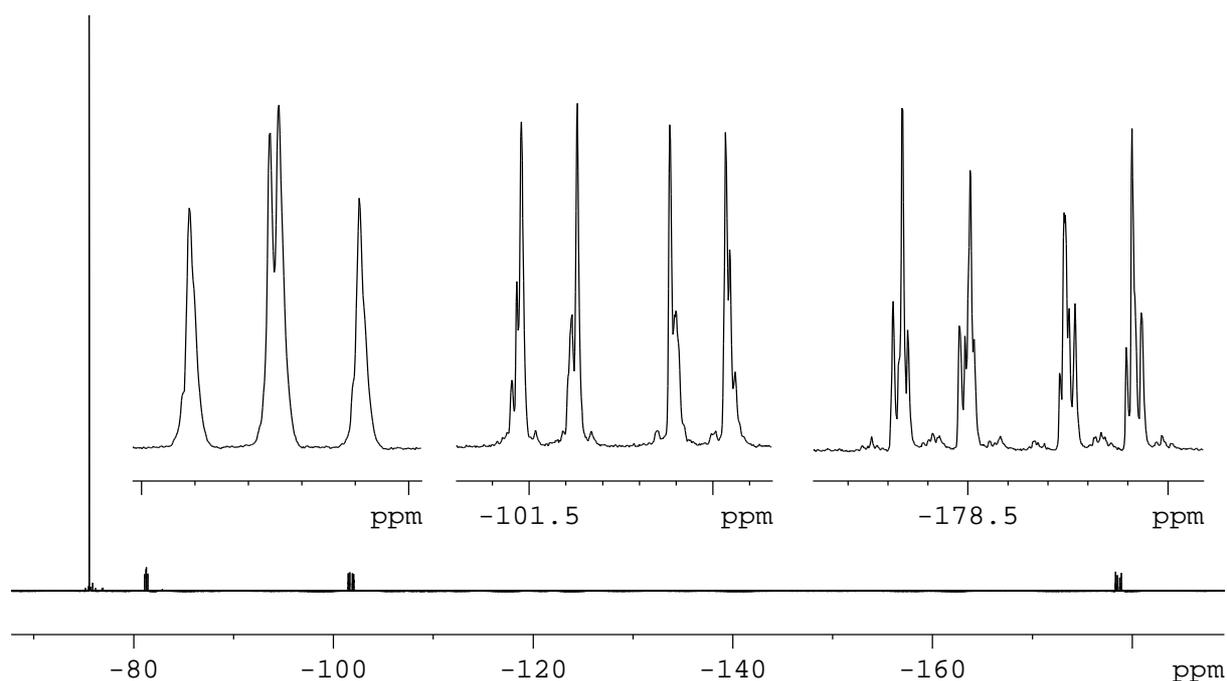


Abb.2.44: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$ in CD_3CN ; die Signale der Trifluorvinylgruppen sind nochmals gespreizt dargestellt

$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle. Auch $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_3$ besitzt eine Ψ -trigonalbipyramidale Molekülstruktur. Die Trifluorvinylgruppen und das freie Elektronenpaar besetzen die äquatorialen Positionen, während die Trifluoracetatgruppen axiale Positionen einnehmen (Abb. 2.45).

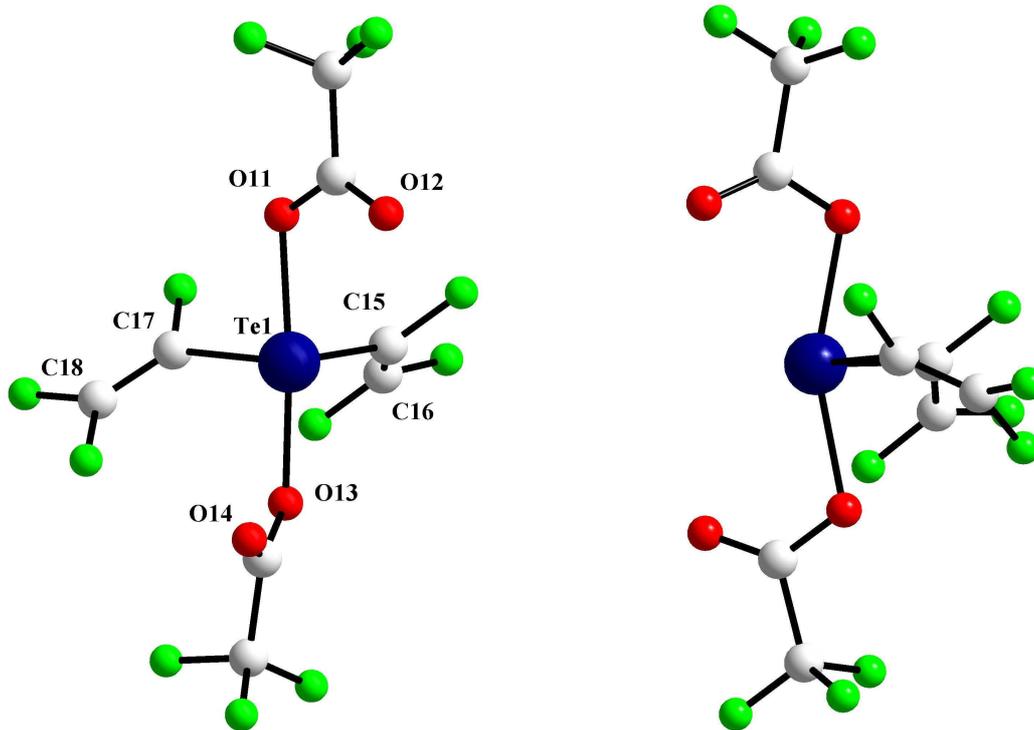


Abb. 2.45: Molekülstruktur des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$; nur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle ist abgebildet (Te1)

Die primären Te-O-Abstände betragen 213,5 – 215,3 pm. Dies entspricht den Tellur-Sauerstoff-Bindungslängen in anderen Organotellur-Trifluoracetaten [127]. Die Bindungswinkel der linearen Einheit O-Te-O sind mit Werten von 159,0 und 160,1 ° wesentlich kleiner als im Bis(trifluorvinyl)tellur-Difluorid. Dies kann neben dem Einfluss des freien Elektronenpaars auch auf sekundäre intramolekulare $\text{Te}\cdots\text{O}$ -Kontakte mit den Sauerstoffatomen der Trifluoracetatgruppen zurückgeführt werden (Tab. 2.14). Mit 298,4 – 309,1 pm liegen diese intramolekularen $\text{Te}\cdots\text{O}$ -Kontakte deutlich innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien [78]. Dieses Phänomen ist typisch für Trifluoracetate und wird z.B. auch bei Iod(III)-trifluoracetaten beobachtet [128].

Tab.2.16: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°]

Te1 – O11	215,4	Te2 – O21	215,3
Te1 – O13	214,2	Te2 – O23	213,5
Te1 – C15	211,6	Te2 – C25	211,7
Te1 – C17	212,6	Te2 – C27	212,1
C15 – C16	126,9	C25 – C26	128,6
C17 – C18	130,9	C27 – C28	121,1
Te1 ⋯ O12 ^a	298,4	Te2 ⋯ O22 ^a	309,1
Te1 ⋯ O14 ^a	304,6	Te2 ⋯ O24 ^a	306,4
Te1 ⋯ O14 ^b	292,6	Te2 ⋯ O12 ^b	294,0
Te1 ⋯ O22 ^b	282,1	Te2 ⋯ O24 ^b	290,5
O11 – Te1 – O13	159,0	O21 – Te2 – O23	160,1
C15 – Te1 – C17	94,3	C25 – Te2 – C27	93,4
O22⋯ Te1⋯O14	114,6	O22⋯ Te1⋯O14	105,4
C15 – Te1⋯O14	163,5	C25 – Te1⋯O12	169,6
C17 – Te1⋯O22	158,6	C27 – Te1⋯O24	173,1

^a intramolekularer Abstand ^b intermolekularer Abstand

Auch bei der Molekülstruktur des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_3$ liegt eine Fehlordnung einiger Trifluorvinylgruppen vor. So ist ein C-C-Abstand innerhalb einer Trifluorvinylgruppe mit 121,1 pm (C27-C28 an Te2; vgl. Tab. 2.14) äußerst gering und liegt im Bereich einer C-C-Dreifachbindung. Auch der C-C-Abstand einer weiteren Trifluorvinylgruppe liegt mit 126,9 pm (C15-C16 an Te1; vgl. Tab. 2.14) unterhalb der typischen Werten. Die Te-C-Bindungslängen liegen mit 211,6 – 212,6 pm, ebenso wie die Winkel C-Te-C mit 93,4 und 94,3°, trotz der Fehlordnung im üblichen Bereich.

Durch intermolekulare Te⋯O-Kontakte wird die Koordinationssphäre des Tellurs abermals aufgeweitet. Jedes Molekül ist über diese sekundären Bindungen mit zwei weiteren verknüpft, so dass sich unendliche Ketten entlang der c-Achse bilden (Abb. 2.46 und 2. 47).

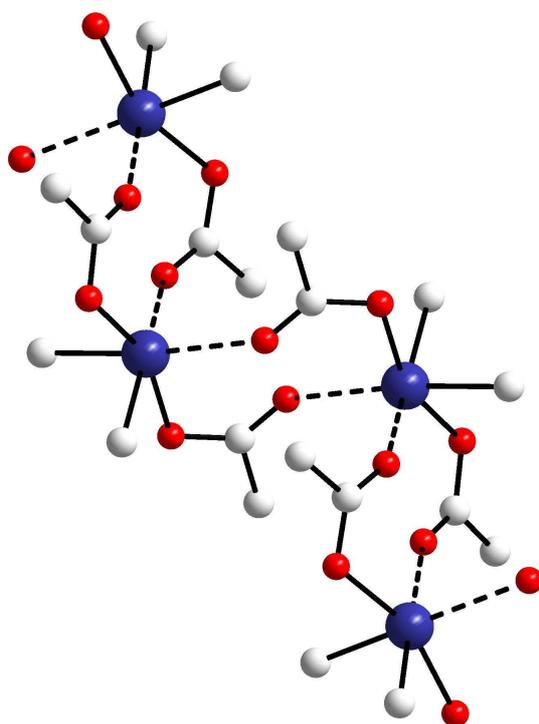


Abb. 2.46: Verknüpfung der einzelnen Moleküle über sekundäre Te-O-Bindungen

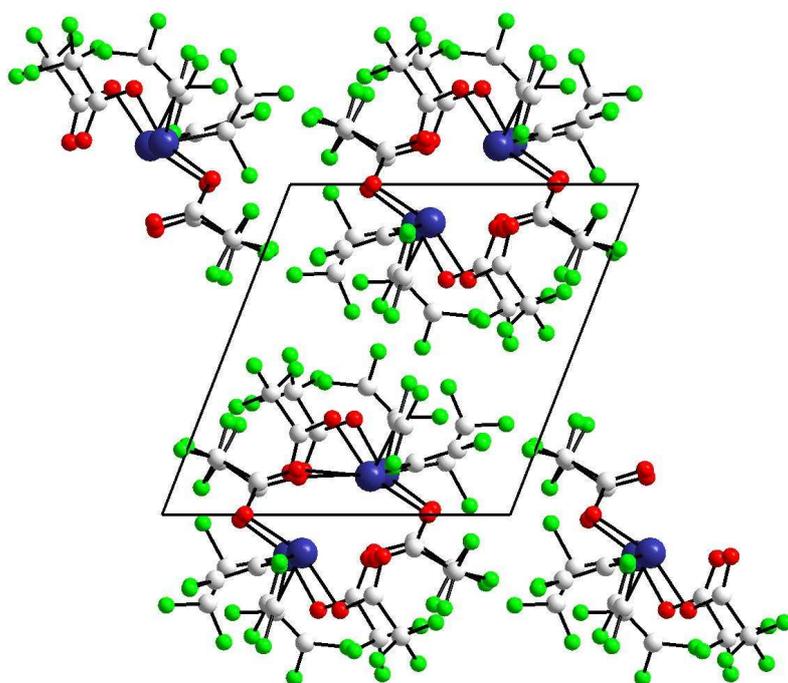


Abb. 2.47: Elementarzelle von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$; Blick entlang der c-Achse

2.2.4.2. Reaktionen mit Nucleophilen

Das Reaktionsverhalten von Fluorolefinen ist bestimmt durch den nukleophilen Angriff auf die Doppelbindung [129, 130]. Durch die Addition eines Nucleophils werden weitere Reaktionen, wie z.B. Substitution eines Fluoratoms, Addition an die Doppelbindung und Umlagerungen initiiert.

Perfluororganotellur(IV)-Verbindungen sind Lewis-Säuren, was sich z.B. an den Wechselwirkungen mit dem Lösemittel [89] oder an der Existenz von Verbindungen wie $[\text{Te}(\text{CF}_3)_5]^+$ zeigt [43]. In den Bis(trifluorvinyl)tellurdihalogeniden liegen daher zwei unterschiedliche Positionen vor, an denen ein Nucleophil angreifen kann.

Die Doppelbindungen der Trifluorvinylgruppen und das Tellur (Abb.2.48). Je nach Angriffspunkt des Nucleophils ergeben sich hierbei unterschiedliche Reaktionsprodukte. Das Reaktionsverhalten der Bis(trifluorvinyl)tellurdihalogenide gegenüber Nucleophilen soll aus diesem Grund eingehender untersucht werden.

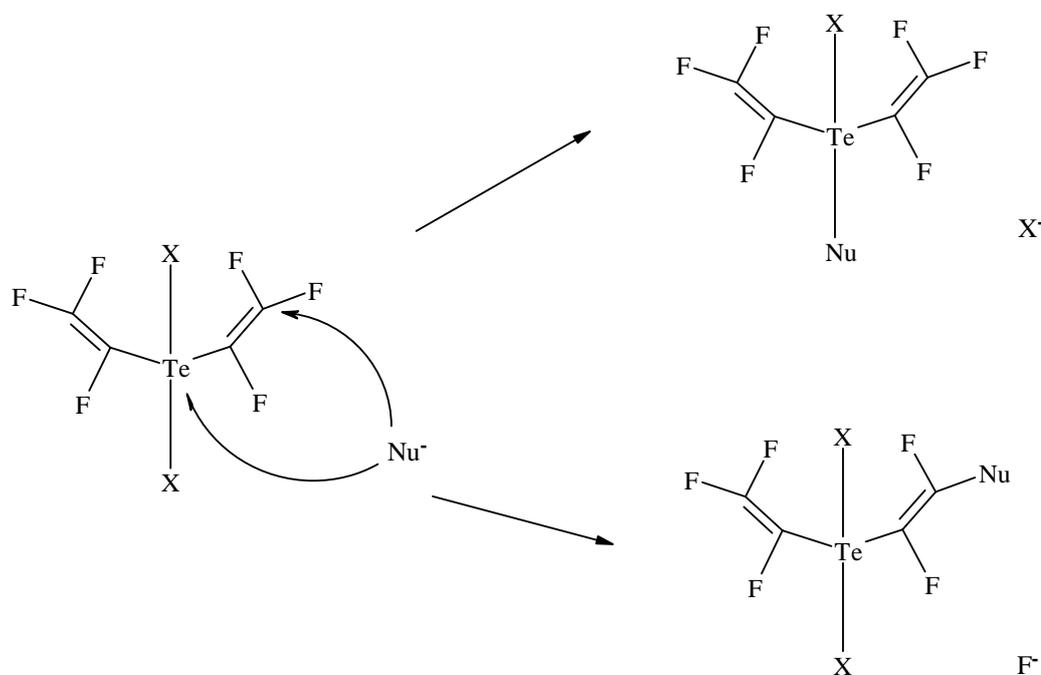
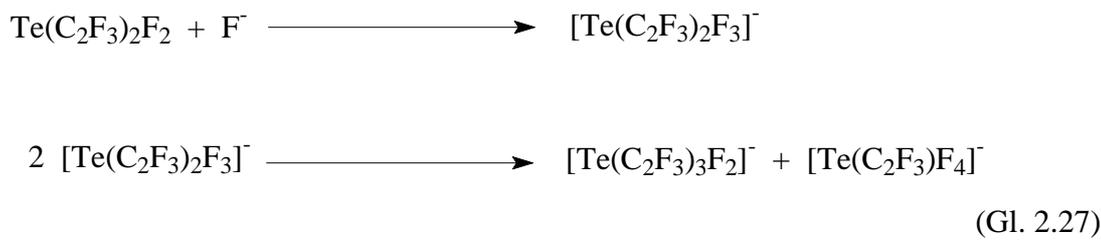


Abb.2.48: Mögliche Reaktionsweisen von Trifluorvinyltellur(IV)-Verbindungen mit Nucleophilen

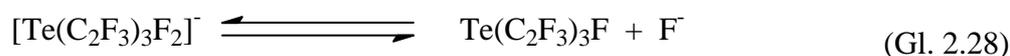
2.2.4.2.1. Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit CsF

Die Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit CsF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ führt zur Bildung der Anionen $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_4]^-$, $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_3]^-$ und $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2]^-$, die alle ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden können. Die Bildung der Anion führt wahrscheinlich durch Addition eines Fluorids an $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ zur Bildung von $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_3]^-$, welches dann zu $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_4]^-$ und $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2]^-$ dismutiert (Gl. 2.17). Die relativen Integrale der ^{19}F -NMR-Signale der Trifluorvinylgruppen von $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_4]^-$ und $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2]^-$ liegen im Verhältnis 1: 3 vor und entsprechen dem vermuteten Reaktionsverlauf.



Die Signale der Trifluorvinylgruppen von $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_3]^-$ werden im ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (Tab. 5.67) bei $-94,3$ (F_a); $-113,7$ (F_b) und $-179,7$ (F_c) ppm detektiert. Dies bedeutet eine starke Verschiebung der Resonanzen der Fluoratome F_a und F_b zu hohem Feld im Vergleich zu $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$. $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_3]^-$ besitzt nach dem VSEPR-Modell als $\text{AB}_2\text{C}_3\text{E}$ -System eine Ψ -oktaedrische Molekülstruktur, weshalb sich für die drei Fluoratome zwei nicht äquivalente Lagen ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachweisen lassen sollten. Davon ausgehend, dass die beiden Trifluorvinylgruppen basale Positionen einnehmen, werden die Resonanzen der basalen Fluoratome bei $-113,0$ ppm beobachtet. Die signifikante Tieffeldverschiebung des Signals im Vergleich zur TeF_2 -Gruppe in $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$, steht im Einklang mit den Beobachtungen bei den Reaktionen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{F}_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}_2$ mit CsF [43, 44]. Die Resonanz des apikalen Fluoratoms liegt wahrscheinlich bei ca. -22 ppm und wird vom Signal der direkt an Tellur gebundenen Fluoratome des $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2]^-$ überlagert.

Den Trifluorvinylgruppen der Verbindung $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2]^-$ können die Signale bei -91,1 (F_a); -112,7 (F_b) und -176,8 ppm (F_c) zugeordnet werden, die alle durch Austauschprozesse verbreitert sind, während den direkt an Tellur gebundenen Fluoratomen ein Signal bei -21,8 ppm zugeordnet wird. Dieses Signal ist sehr breit ($\Delta\nu_{1/2} = 550 \text{ Hz}$), was darauf hindeutet, dass das Molekül keine starre pseudo-oktaedrische Struktur besitzt, sondern dynamische Prozesse in der Lösung ablaufen, bei denen die Fluoratome im raschen Wechsel an Tellur koordinieren und wieder abgespalten werden (Gl. 2.28). Für einen schnellen Austausch spricht auch, dass die relativen Integrale dieses Signals und der Trifluorvinylgruppen ein Verhältnis von 1: 2, an Stelle des erwarteten von 1: 3, besitzen.



Über ein $^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}$ -HMBC-NMR-Spektrum (Abb. 2.49) kann die ^{125}Te -NMR chemische Verschiebung von $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2]^-$ zu $\delta = 624$ bestimmt werden. Dieser Wert liegt nahe bei dem für das unter 2.2.3.2. postulierte Addukt von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$ und ist ein Indiz dafür, dass tatsächlich drei Trifluorvinylgruppen an Tellur gebunden sind.

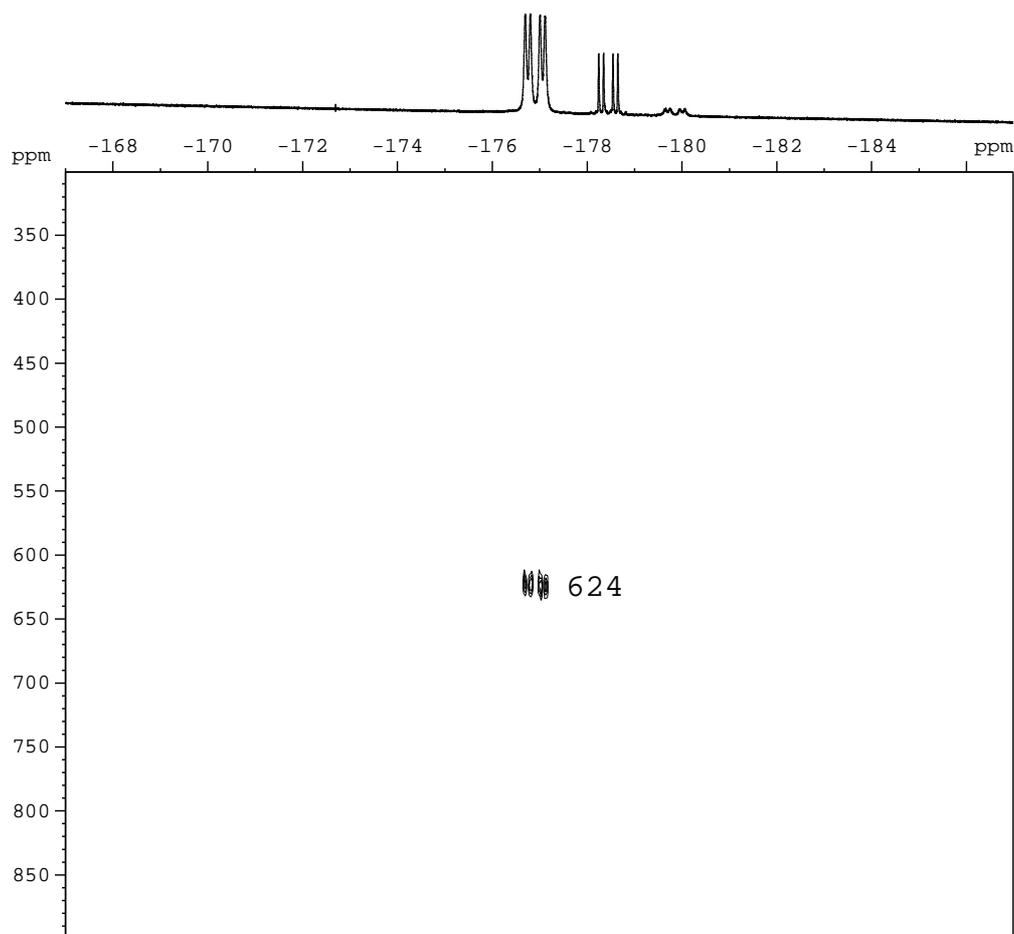


Abb. 2.49: ^{19}F – ^{125}Te -HMBC-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit CsF in Propionitril bei -40 °C

Die Signale von $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^-$ werden bei $-64,3$ (TeF_4); $-99,7$ (F_a); $-109,5$ (F_b) und $-178,5$ ppm (F_c) detektiert. Eine ausführliche Diskussion der NMR-Signale der Verbindung erfolgt aufgrund der besseren Auflösung weiter unten an einem bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektrum.

Die drei Anionen liegen bis -40 °C unzersetzt nebeneinander in der Lösung vor. Bei Erwärmung auf Raumtemperatur wird das Ausfallen eines flockigen farblosen Niederschlages und eine Gelbfärbung der Lösung beobachtet. Bei dem Niederschlag handelt es sich aufgrund seiner Schwerlöslichkeit wahrscheinlich um Polymerisationsprodukte der Trifluorvinylgruppen. Ähnliche Beobachtungen wurden auch beim Versuch, $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$ mit Xenondifluorid in Gegenwart von $[\text{NMe}_4]\text{F}$ zur Reaktion zu bringen [131], oder bei der Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$ mit KF [132] gemacht. Für Reaktionen an der Trifluorvinylgruppe spricht auch das Auftreten einer großen Anzahl intensitätsschwacher

Signale im Bereich von -60 – -80 ppm in den ^{19}F -NMR-Spektren der Lösung. Die Signale der Trifluorvinylgruppen von $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2]^-$ können anfangs noch nachgewiesen werden (Tab. 5.69) und zeigen bei Raumtemperatur auch wieder das komplexe Aufspaltungsmuster einer Tris(trifluorvinyl)tellur-Verbindung. Die Verbindung zersetzt sich unter diesen Bedingungen jedoch rasch. Die Signale der direkt an Tellur gebundenen Fluoratome von $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2]^-$ können in diesen Spektren ebenso wenig nachgewiesen werden wie die Verbindungen $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_3]^-$ oder $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$. In den Spektren wird auch eine zunehmende Reduktion der Tellur(IV)-Verbindungen beobachtet, die unter $\text{C}_2\text{F}_3\text{H}$ -Entwicklung, durch Protonenabstraktion aus dem Lösemittel, zu $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ führt. Als einzige bei Raumtemperatur beständige Tellur(IV)-Verbindung wird $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_4]^-$ detektiert (Abb.2.35 und Tab. 5.70). Die Resonanzen der Trifluorvinylgruppen liegen bei -100,6 (F_a); -109,8 (F_b) und -178,3 ppm (F_c) und sind durch die $^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}$ -Kopplungen innerhalb der Trifluorvinylgruppe zu einfachen Dubletts von Dubletts aufgespalten ($^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 65 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 40 \text{ Hz}$ und $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 113 \text{ Hz}$). Die Signale der Fluoratome F_a und F_b sind durch Kopplung mit den Fluoratomen der TeF_4 -Gruppe zusätzlich zu Quintetts mit den Kopplungskonstanten $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_{\text{TeF}_4}) = 6 \text{ Hz}$ und $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_{\text{TeF}_4}) = 10 \text{ Hz}$ aufgespalten. Dieses Kopplungsmuster ist analog zu $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$, bei dem ebenfalls nur eine Kopplung der direkt an Tellur gebundenen Fluoratome mit F_a und F_b beobachtet wird und der Betrag der $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2})$ -Kopplungs-konstanten größer ist als der von $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2})$. Die Resonanz der Fluoratome der TeF_4 -Gruppe wird bei -63,4 ppm detektiert und ist somit nahezu identisch mit den Signallagen der TeF_4 -Einheit in $[\text{Te}(\text{CF}_3)_4]^-$ und $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$ [44, 89, 133]. Das Signal ist durch die Kopplungen mit den Fluoratomen F_a und F_b der Trifluorvinylgruppe zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten. Die ^{125}Te -NMR chemische Verschiebung kann zu 1129 ppm bestimmt werden.

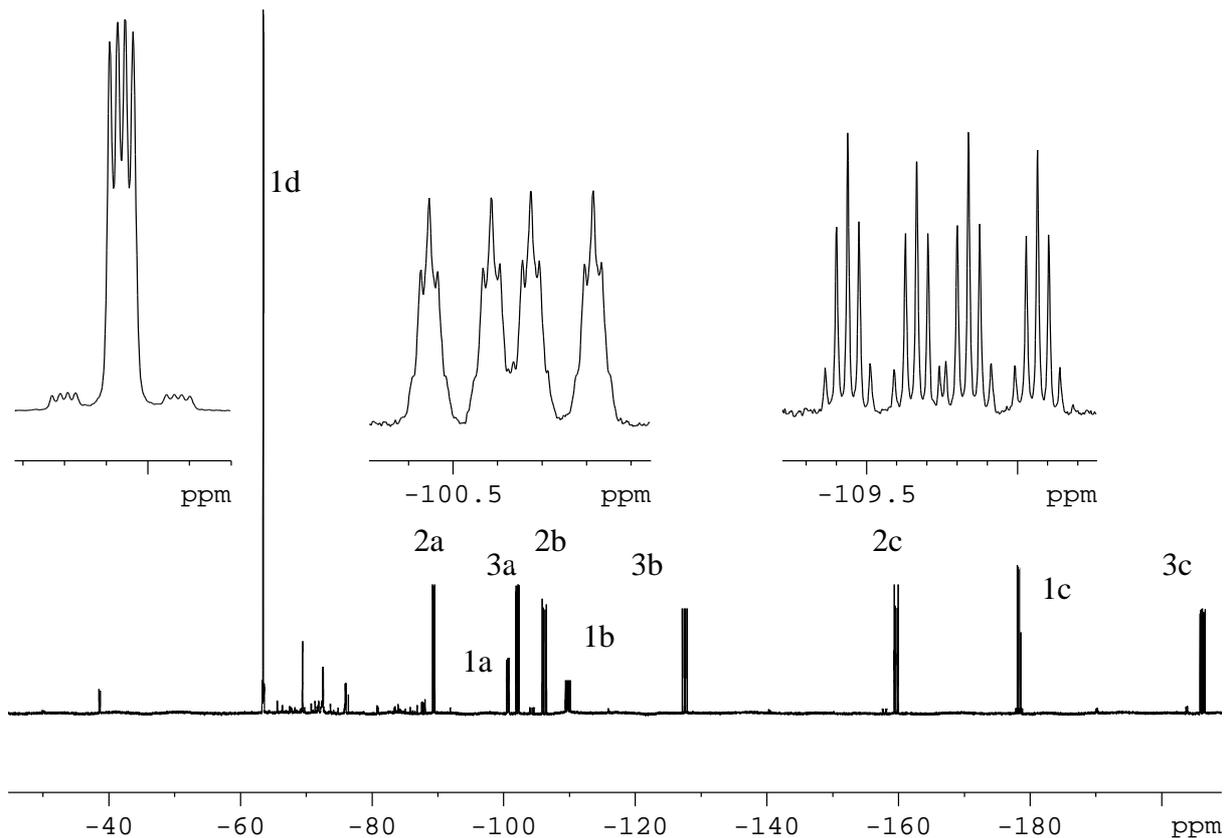


Abb. 2.50: ^{19}F -NMR-Spektrum der Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit CsF in Propionitril bei Raumtemperatur;

1a, b, c: F_a , F_b und F_c von $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^-$; 1d: TeF_4 von $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^-$; 2a, b, c: F_a , F_b und F_c von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$; 3a, b, c: F_a , F_b und F_c von $\text{C}_2\text{F}_3\text{H}$; die Signale der TeF_4 -Gruppe sowie der Fluoratome F_a und F_b der Trifluorvinylgruppe von $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^-$ sind gespreizt dargestellt

Der oben beschriebene Reaktionsverlauf gilt nur für sehr verdünnte Lösungen. In stärker konzentrierten Lösungen kann NMR-spektroskopisch auch die Bildung der oben genannten Anionen nachgewiesen werden, es bildet sich aber schon bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine Suspension, und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ setzt die Polymerisation der Trifluorvinylgruppen, beobachtbar als flockiger, farbloser Niederschlag, ein. Bei weiterer Erwärmung auf Raumtemperatur färbt sich die Lösung so intensiv rot, dass sie beinahe schwarz erscheint. In den ^{19}F -NMR-Spektren der Lösungen lässt sich neben einer Vielzahl intensitätsschwacher Signale vor allem die Bildung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$, $\text{C}_2\text{F}_3\text{H}$, $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^-$ sowie einer weiteren nicht eindeutig charakterisierbaren Verbindung nachweisen. Das Signal erscheint als relativ breites Singulett bei $-54,1\text{ ppm}$ und liegt damit im typischen Bereich der CF_3 -Gruppen perfluorierter Carbanionen [134, 135]. Eine genauere NMR-spektroskopische Charakterisierung war allerdings nicht möglich.

Die Umsetzungen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit CsF zeigen, dass bei tiefer Temperatur in verdünnten Lösungen ausschließlich eine Reaktion am Tellur stattfindet und die Trifluorvinylgruppe unter diesen Umständen nicht angegriffen wird. Erst bei Temperaturerhöhung oder in konzentrierteren Lösungen wird ein Angriff an der Doppelbindung und nachfolgende Polymerisation beobachtet.

2.2.4.2.2. Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit Kaliumcyanid

$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ wurde mit Kaliumcyanid umgesetzt, um zu untersuchen, ob das CN^- als gutes Nukleophil an Tellur oder an der Doppelbindung angreift. Falls der nukleophile Angriff bevorzugt an der Doppelbindung erfolgen sollte, wären durch Reaktion von Trifluorvinytellur(IV)-Verbindungen mit Nukleophilen eine ganze Reihe neuartiger Organotellurverbindungen zugänglich.

Das bei -40 °C aufgenommene ^{19}F -NMR-Spektrum der Umsetzung von Bis(trifluorvinyl)tellurdifluorid mit Kaliumcyanid zeigt, dass mehrere Trifluorvinytellur(IV)-Verbindungen in der Reaktionslösung vorliegen, die bis auf $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ und $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^-$ nicht eindeutig identifiziert werden können. Die Bildung von $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^-$ spricht dafür, dass ähnlich wie bei der Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit CsF zuerst eine Addition des Nukleophils an $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ vonstatten geht und die so gebildeten Anionen dismutieren. Aus dem Spektrum ergeben sich keine Hinweise auf eine Reaktion an der Trifluorvinylgruppe.

Bei Erwärmung des Reaktionsansatzes auf Raumtemperatur fällt ein farbloser, schwerlöslicher Feststoff aus, und die Lösung wird erst gelb und dann zusehend rot, bis sie beinahe schwarz erscheint. Bei dem Feststoff, der in gebräuchlichen organischen Lösemitteln nicht löslich ist, handelt es sich wahrscheinlich ebenfalls um ein Polymerisationsprodukt der Trifluorvinylgruppe. Hierfür spricht ebenfalls, dass das ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung dem der Umsetzung mit CsF sehr ähnelt. Auch hier wird im Bereich von -60 – -80 ppm eine Vielzahl von zum Teil sehr intensitätsschwachen Signalen detektiert, und die einzige unter diesen Bedingungen beständige Tellur(IV)-Verbindung ist $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^-$. Außerdem wird wiederum die Bildung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ und $\text{C}_2\text{F}_3\text{H}$ beobachtet. Im Unterschied

zu den Umsetzungen mit CsF kann hier allerdings die Bildung zweier Difluorvinylverbindungen des Typs C_2HF_2R beobachtet werden (Abb. 2.51 und 2.52).

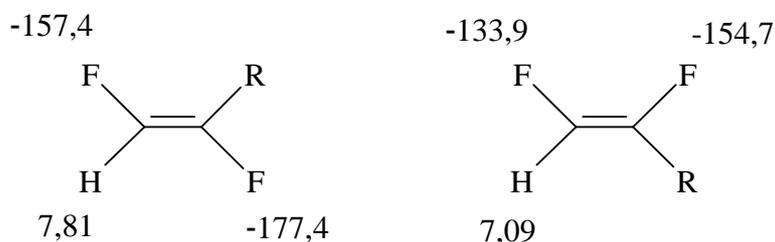


Abb. 2.51: Nachgewiesene Strukturelemente der beiden Difluorvinylverbindungen;
 1H - und ^{19}F -NMR chemische Verschiebungen

Die Signale bei -157,4 und -177,4 ppm, die zu einem Dublett von Dubletts bzw. einem Dublett aufgespalten sind, können aufgrund des Betrages der $^3J(^{19}F - ^{19}F)$ -Kopplungskonstanten von 137 Hz einer Difluorvinylgruppe mit *trans*-ständigen Fluoratomen zugeordnet werden [135]. Das Fluoratom mit der Resonanz bei -157,4 ppm befindet sich am gleichen Kohlenstoffatom wie der Wasserstoff, da ein für geminale $^1H - ^{19}F$ -Kopplungen charakteristischer Betrag der Kopplungskonstante von 71 Hz ermittelt wird. Das Resonanzsignal des Protons wird im 1H -NMR-Spektrum bei 7,81 ppm detektiert. Die Signale der zweiten Difluorvinylverbindung liegen -133,9 und -154,7 ppm und sind ebenfalls zu Dubletts von Dubletts bzw. einem Dublett aufgespalten. Wie sich aus dem Betrag der $^3J(^{19}F - ^{19}F)$ -Kopplungskonstanten von 19 Hz ergibt, befinden sich die beiden Fluoratome in *cis*-Position. Eine geminale Anordnung der Fluoratome scheidet aus, da für das Signal bei -133,9 ppm noch eine geminale $^1H - ^{19}F$ -Kopplung mit einem Betrag von 68 Hz bestimmt werden kann. Die Resonanz des Protons wird im 1H -NMR-Spektrum bei 7,09 ppm beobachtet. Die beiden Verbindungen werden im Verhältnis 1:2 gebildet, wobei die Verbindung mit *trans*-ständigen Fluoratomen überwiegt. Die Natur des vierten Liganden kann nicht geklärt werden, da es nicht möglich war, die beiden Verbindungen soweit anzureichern, dass eine genauere NMR-spektroskopische Untersuchung möglich ist. Aufgrund der eingesetzten Edukte und der Tatsache, dass dieser Rest NMR-spektroskopisch so schwierig zu bestimmen ist, ist es wahrscheinlich, dass es sich um eine Cyano-Gruppe handelt.

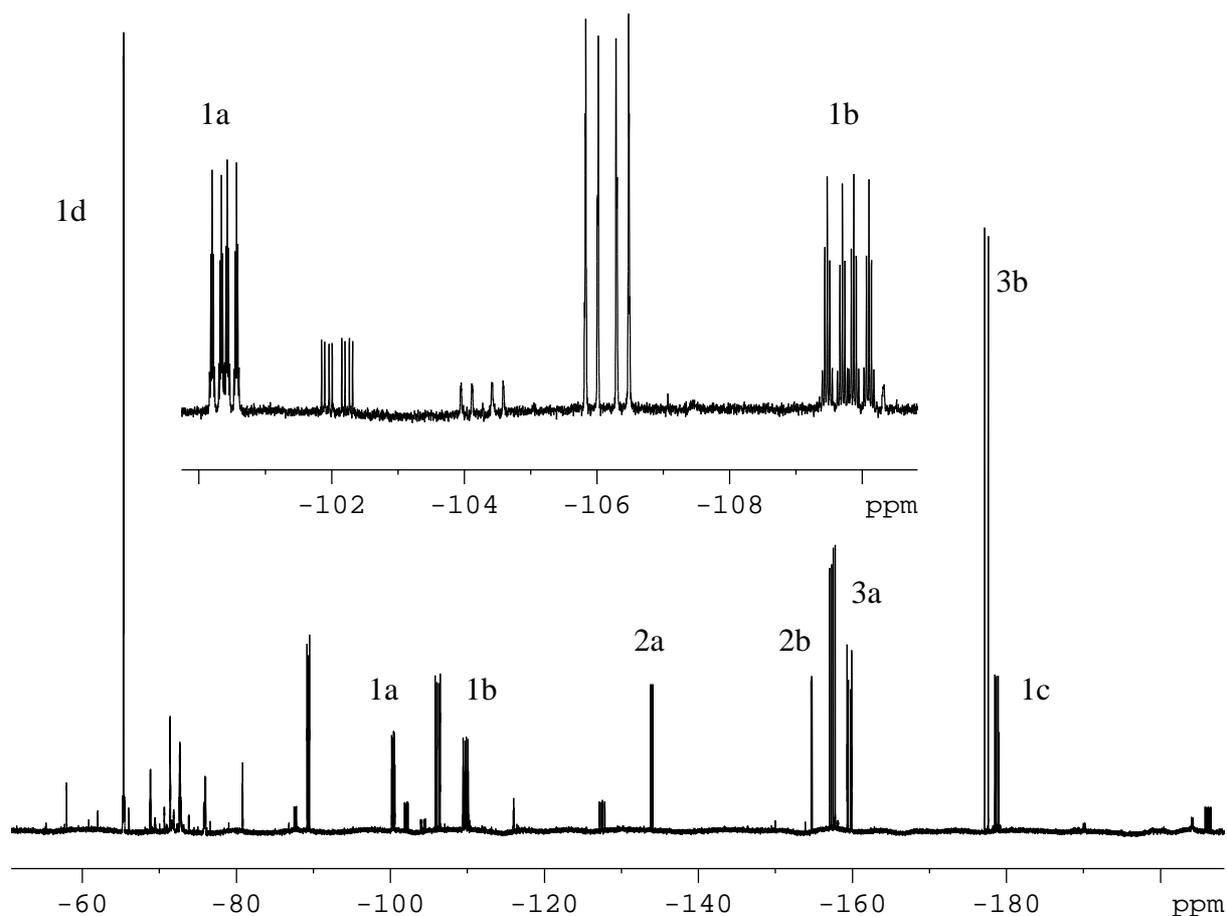
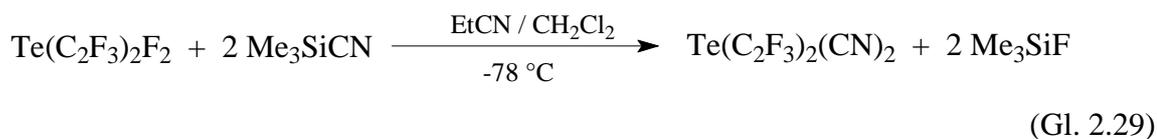


Abb. 2.37: ^{19}F -NMR-Spektrum der Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit KCN in Propionitril bei Raumtemperatur;
 1a, b, c: F_a , F_b und F_c von $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^-$; 1d: TeF_4 von $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^-$; 2a, b: *cis*-CHF=CFR;
 3a, b: *trans*-CHF=CFR

Auch bei der Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit KCN zeigt sich, dass bei tiefer Temperatur eine Reaktion ausschließlich am Tellur erfolgt und erst bei höherer Temperatur auch die Doppelbindung angegriffen wird, dann jedoch unter Polymerisation der Trifluorvinylgruppe und weitgehender Zersetzung der Tellur(IV)-Verbindungen.

2.2.4.2.3. Umsetzungen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit Me_3SiCN

Da sich bei den Umsetzungen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit CsF und KCN herausgestellt hat, dass gerade bei tiefer Temperatur eine Reaktion bevorzugt an Tellur stattfindet, wird versucht, selektiv die beiden an Tellur gebundenen Fluoratome gegen Cyano-Gruppen auszutauschen. Hierzu wird $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit Me_3SiCN in Dichlormethan und Propionitril umgesetzt (Gl. 2.29).



Nach Zugabe des Me_3SiCN zu der auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ in Propionitril oder Dichlormethan fällt nach wenigen Minuten ein farbloser Feststoff aus. Das bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommene ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben dem Signal von Me_3SiF bei $-158,2\text{ ppm}$ nur die sehr intensitätsschwachen Resonanzen von vier Trifluorvinyltellurverbindungen. Die Verbindungen können allesamt nicht identifiziert werden. Da aber die für TeFX - ($\text{X} = \text{Halogen, Pseudohalogen, OH}$) und TeF_2 -Strukturelemente charakteristischen Signale bei ca. -100 und -120 ppm [31, 33, 48] fehlen, handelt es nicht um $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ oder um Produkte einer partiellen Fluoridsubstitution. Da bei Erwärmung auf Raumtemperatur immer Zersetzungsreaktionen beobachtet werden können, wird das Lösemittel bei -30 – $-20\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende farblose Feststoff färbt sich bei Erwärmung auf Raumtemperatur schwach braun. Im Massenspektrum des Feststoffs können die Fragmente $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3]^+$ sowie $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}]^+$ nachgewiesen werden, wobei gerade letzteres auch durch Reaktion während der Messung entstanden sein könnte. Das Fragment $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3]^+$ hingegen könnte aus $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{CN}$ hervorgegangen sein, welches ein plausibles Produkt ablaufender Dismutierungen wäre. So zeigen auch Pentafluorphenyltellur-Verbindungen eine Tendenz zur Bildung stabiler Tris(pentafluorphenyl)-telluronium-Verbindungen [46, 81]. Bei höherer Temperatur zeigen die Massenspektren auch das Signal für $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CN})_2]^+$. Die Schwerflüchtigkeit der Verbindung ließe sich durch einen polymeren Aufbau der Festkörperstruktur erklären, wie er z.B. auch von $\text{Te}(\text{CN})_4$ bekannt ist [136].

Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen des Feststoffs scheiterten bislang an seiner Schwerlöslichkeit. Das Lösen des Feststoffs bei Raumtemperatur in DMF-d₇ führt zur Bildung einer braunen Lösung, deren ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt, dass beim Lösevorgang Zersetzungsreaktionen abgelaufen sind (Tab.5.76). Als Hauptprodukte dieser Reaktionen können Te(C₂F₃)₂ und Te(C₂F₃)₂F₂ identifiziert werden. Außerdem werden C₂F₃H und die gleichen Difluorvinylverbindungen, wie sie auch schon bei der Reaktion von Te(C₂F₃)₂F₂ mit KCN beobachtet wurden, detektiert, wenn auch in wesentlich geringerem Anteil. Dies spricht wie schon bei den zuvor beschriebenen Umsetzungen von Te(C₂F₃)₂F₂ für Reaktionen an der Doppelbindung. Anzeichen für Polymerisationsreaktionen lassen sich in der Lösung nicht beobachten, ebensowenig die Bildung von [Te(C₂F₃)F₄]⁻ und [TeF₅]⁻.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen und die ¹⁹F-NMR-Spektren der Reaktionslösung als auch des Feststoffs lassen den Schluss zu, dass es bei der Umsetzung von Te(C₂F₃)₂F₂ mit Me₃SiCN zu einem selektiven Austausch der direkt an Tellur gebundenen Fluoratome gegen Cyanogruppen kommt, wahrscheinlich aber mehrere Produkte in Folge von Dismutierungsreaktionen gebildet werden. Hierbei kann kein unterschiedlicher Reaktionsablauf bei Wechsel des Lösemittels von Propionitril zu dem wesentlich unpolareneren und schwächeren Donor Dichlormethan beobachtet werden. Das Lösen des Feststoffs bei Raumtemperatur führt wiederum zu einem nukleophilen Angriff des Cyanids auf die Doppelbindung mit anschließender Zersetzung der Tellur(IV)-Verbindung, wobei allerdings die sonst beobachteten Polymerisationen ausbleiben.

2.2.4.2.4. Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_2F_3

Anhand der Reaktion von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_2F_3 soll untersucht werden, ob es möglich ist, Tetrakis(trifluorvinyl)tellur darzustellen (Gl. 2.30). Analoge Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_6F_5 führen zur Bildung der entsprechenden Tetrakis(perfluororgano)tellur-Verbindungen [46]. Ferner sollen weitere Erkenntnisse über den Reaktionsverlauf der Umsetzungen von TeCl_4 mit vier Äquivalenten AgC_2F_3 , die nur schwer reproduzierbar und unter Kondensation der Trifluorvinylgruppen verlaufen, gewonnen werden.



Das bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ nach 14 Stunden Reaktionszeit aufgenommene ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, dass auch bei der Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_2F_3 eine Reaktion an der Trifluorvinylgruppe stattfindet. So finden sich im Spektrum zwar die Signale von nicht umgesetztem $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ und einer Tris(trifluorvinyl)tellur-Verbindung, allerdings kann auch die Bildung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ und einer weiteren Verbindung mit einem direkt an Tellur gebundenen Fluoratom beobachtet werden. Bei der Verbindung handelt es sich wahrscheinlich um $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{ClF}$. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur lassen sich im ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ vor allem $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ und $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_4]$ sowie geringe Mengen $[\text{TeF}_5]^-$ und einer Tris(trifluorvinyl)tellur-Verbindung nachweisen.

Dieser Reaktionsverlauf zeigt zusammen mit den bei den Umsetzungen von TeCl_4 mit AgC_2F_3 gemachten Beobachtungen, dass nur Verbindungen mit bis zu drei Trifluorvinylgruppen beständig sind. Die intermediäre Bildung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_4$ ist wahrscheinlich, allerdings zersetzt es sich rasch unter Oligomerisierung der Trifluorvinylgruppen. Eine mögliche Ursache hierfür könnte in der bevorzugten Bildung von Tris(trifluorvinyl)tellurverbindungen liegen. Dieses Verhalten ist für Organotellur(IV)-Verbindungen nicht ungewöhnlich; so lassen sich Tris(pentafluorphenyl)tellur-Verbindungen aufgrund ihres Verhaltens in Lösung auch als Tris(pentafluorphenyl)telluronium beschreiben, wobei der vierte Ligand mehr oder weniger stark angebonden ist [46, 81]. Im Falle der Trifluorvinylverbindungen spricht einiges dafür, dass dies auch zutrifft. Eine der Trifluorvinylgruppen wäre somit leicht abzuspalten und könnte andere Trifluorvinylgruppen nukleophil angreifen (Gl. 2.31)



Dies würde zu Oligo- und Polymerisierung der Trifluorvinylgruppen führen, in deren Verlauf Fluorid freigesetzt wird.

Die Untersuchungen zeigen, dass AgC_2F_3 kein geeignetes Reagens zur Darstellung von Tetrakis(trifluorvinyl)tellur ist. Die Eigenschaften von AgC_2F_3 sind hinsichtlich des Verhaltens in Substitutionsreaktionen noch nicht ausreichend erforscht. Auffallend ist, dass in keiner Umsetzung ^{19}F -NMR-spektroskopisch AgC_2F_3 oder $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_3)_2]^-$ nachgewiesen werden kann, während bei den unter 2.1. geschilderten Experimenten zumindest bei tiefer Temperatur stets AgC_6F_5 detektiert wird.

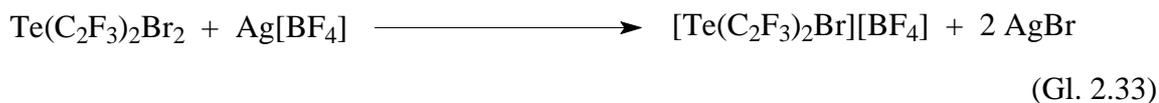
Ferner werden Versuche zur Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ vorgenommen. Hierbei werden $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ bzw. $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$ mit den entsprechenden Silberverbindungen umgesetzt (Gl. 2.32).



Beide Reaktionswege führen zu ähnlichen Produkten. In den NMR-Spektren der Reaktionslösung lassen sich Hinweise auf die Bildung bislang unbekannter Tellurverbindungen finden, die sowohl Trifluorvinyl- als auch Pentafluorphenylgruppen enthalten. Eindeutig nachweisen lassen sich allerdings in beiden Fällen nur $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Dass die Verbindungen in beiden Fällen gebildet werden, zeigt, dass auf beiden Wegen eine Übertragung der Perfluororganyle auf Tellur erfolgt. Eine genauere Aufklärung ist bisher aufgrund der Anzahl der gebildeten Produkte, die teilweise auch die Folge von Reaktionen an der Trifluorvinyl- bzw. an der Pentafluorphenylgruppe sind, nicht möglich. Da der Bereich, den die ^{19}F -NMR-chemischen Verschiebungen der Pentafluorphenylgruppe überspannen, innerhalb des Bereichs der ^{19}F -NMR-chemischen Verschiebungen der Trifluorvinylgruppe liegt, kommt es zu einer Vielzahl von Überlagerungen der einzelnen Signale, die auch durch 2D-NMR-Methoden nicht getrennt werden können.

2.2.4.3. Umsetzungen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ mit Silber(I)salzen2.2.4.3.1. Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$

$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ wird mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ umgesetzt, um das Te(IV)-Kation $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}]^+$ darzustellen (Gl. 2.33).



Die ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur zeigen, dass $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ nicht vollständig umgesetzt wird, die Signale mit den größten relativen Integralen können $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ und $[\text{BF}_4]^-$ zugeordnet werden. Daneben läßt sich hauptsächlich die Bildung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$, $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ und zweier Verbindungen des Typs $\text{BF}_3\cdot\text{D}$, deren Signale bei -153,2 und -154,7 ppm detektiert werden (Tab. 5.82), nachweisen. Die Bildung der Bortrifluoridaddukte und des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ sprechen dafür, dass in einem ersten Schritt ein Bromatom des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ abstrahiert wird und als Zwischenstufe $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}]^+$ entsteht, welches mit $[\text{BF}_4]^-$ zu $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{BrF}$ und einem BF_3 -Lösemitteladdukt reagiert. Die Verbindung $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{BrF}$ wiederum unterliegt Symmetrisierungsreaktionen zu $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$. Dass Tellur(IV)-Kationen anscheinend stärkere Lewis-Säuren als $\text{BF}_3\cdot\text{D}$ sind, konnte schon bei erfolglosen Versuchen, $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}_2$ mit einem BF_3 -Propionitril-Addukt zur Reaktion zu bringen, beobachtet werden [44].

Die Darstellung eines Kations $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}]^+$ scheint prinzipiell möglich, allerdings muß ein inernerer Gegenion als $[\text{BF}_4]^-$ gefunden werden.

2.2.4.3.2. Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ mit AgNO_3

Die Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ mit AgNO_3 wird vorgenommen, um zu untersuchen, ob $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ durch Ligandenaustausch an $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ mit AgNO_3 zugänglich ist (Gl. 2.34).



Unmittelbar nach Zugabe des Silbernitrats zu der Lösung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ in Propionitril fällt ein gelber Niederschlag aus, welcher sich rasch violett färbt. In dem nach 30 Minuten Reaktionszeit aufgenommenen ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung können die Resonanzsignale von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ nicht mehr nachgewiesen werden. Stattdessen wird die Bildung von drei Bis(trifluorvinyl)tellur(IV)-Verbindungen beobachtet, von denen eine eindeutig als $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ identifiziert werden kann. Die chemischen Verschiebungen der Signale der anderen beiden Verbindungen, bei denen es sich vermutlich um $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}(\text{NO}_3)$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ handelt, sind denen des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ sehr ähnlich. $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ werden die Signale bei -87,3 (F_a); -105,8 (F_b) und -179,7 ppm (F_c) mit den 2J - bzw. $^3J(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten von $^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 49 \text{ Hz}$, $^3J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 44 \text{ Hz}$ und $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 122 \text{ Hz}$ zugeordnet. Den Trifluorvinylgruppen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}(\text{NO}_3)$ werden die Resonanzsignale bei -83,5 (F_a); -104,3 (F_b) und -180,3 ppm (F_c) zugeordnet. Die ermittelten Kopplungskonstanten betragen $^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 46 \text{ Hz}$, $^3J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 45 \text{ Hz}$ und $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 118 \text{ Hz}$. Die Resonanz des direkt an Tellur gebundenen Fluoratoms wird bei -128,8 ppm detektiert und ist durch $^4J(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F})$ -Kopplung mit einem Betrag von 15 Hz zu den Fluoratomen F_b der Trifluorvinylgruppen zu einem Triplett aufgespalten. Das Signal weist damit eine beträchtliche Hochfeldverschiebung gegenüber den sonst beobachteten Signallagen von TeFX -Struktuelementen ($X = \text{Halogen, Pseudohalogen}$) auf, die normalerweise bei ca. -100 ppm liegen [137].

Im ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 14 Stunden Reaktionszeit lassen sich $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}(\text{NO}_3)$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ nicht mehr nachweisen. Lediglich die Signale von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ können als einzige Tellur(IV)-Verbindung noch detektiert werden. Darüberhinaus finden sich in dem Spektrum neben den Signalen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ und $\text{C}_2\text{F}_3\text{H}$ nur Signale, die für eine Polymerisation bzw. einen Abbau der Trifluorvinylgruppen sprechen, jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden können.

Bei der Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ mit AgNO_3 könnte $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ entstehen, die Verbindung ist allerdings unter den Reaktionsbedingungen nicht beständig, sondern zersetzt sich rasch. Die Zersetzung beginnt wahrscheinlich durch Oxidation der Trifluorvinylgruppe durch das Nitrat. Hierfür spricht, dass in den ^{19}F -NMR-Spektren Signale bei ca. 13 ppm gefunden werden, die in einem typischen Bereich für COF-Strukturelemente liegen [135]. In der Folge kommt es dann auch zu Polymerisationsreaktionen, da in dem Spektrum nach 14 Stunden Reaktionszeit wiederum sehr viele Signale im Bereich von -60 – -70 ppm angetroffen werden, wie es auch bei den Umsetzungen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit CsF und KCN beobachtet werden kann.

3. Darstellung und Reinigung der Ausgangssubstanzen

3.1. Allgemeines

Alle Präparationen, sofern nicht anders angegeben, wurden mit Standardvakuumtechniken und unter einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt. Die benutzten Glasapparaturen wurden im Vakuum mit einer Heizpistole ausgeheizt. Lösemittel wurden nach [138] absolutiert und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Die Stoffmengen von Gasen und flüchtigen Substanzen wurden nach dem idealen Gasgesetz berechnet, wobei das Volumen der verwendeten Apparaturen bekannt war. Sämtliche käuflich erworbenen Substanzen wurden ohne weitere Prüfung eingesetzt.

3.2. Käuflich erworbene Substanzen

Tab. 3.1: Käuflich erworbenene Substanzen

Substanz	Herkunft
Aceton-d ₆	Deutero GmbH
Acetonitril-d ₃	Deutero GmbH
Argon	Linde
Brom	Merck
<i>n</i> -Butyllithium (1,6 M in <i>n</i> -Hexan)	Aldrich
<i>n</i> -Butyllithium (1,6 M in <i>n</i> -Pentan)	Aldrich
<i>n</i> -Butyllithium (2 M in <i>n</i> -Hexan)	Aldrich
Cäsiumfluorid	Acros Organics
Calciumhydrid	Acros Organics
Chlor	Gerling Holz + Co
Chloroform-d	Deutero GmbH
Dichlormethan	Aldrich
Dichlormethan-d ₂	Deutero GmbH
Diethlether	Merck

DMF-d ₇	Deutero GmbH
Fluor	Solvay
Iod	Merck
Kaliumcyanid	Acros Organics
Kupferpulver	Acros Organics
Nitromethan-d ₃	Acros Organics
Propionitril	Acros Organics
Silberfluorid	ABCR
Silbernitrat	Aldrich
Silbertetrafluoroborat	ABCR
Tellur	Acros
1,1,1,2-Tetrafluorethan	Solvay
Tetrahydrofuran	KMF
Toluol	Merck
Trifluoressigsäureanhydrid	Merck
Trimethylchlorsilan	Bayer
Trimethylsilylcyanid	ABCR
Xenon	Fluka

Me₃SiC₆F₅ wurde freundlicher Weise von Frau S. Kremer und Dipl.-Chem. Roland Pohl zur Verfügung gestellt.

CF₃I wurde freundlicher Weise von Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Hoge zur Verfügung gestellt.

3.3. Darstellung von Te(CF₃)₃

Te(CF₃)₃ wird in Anlehnung an [34] durch Umsetzung von elementarem Tellur mit Kupferpulver und CF₃I bei 160 °C synthetisiert und durch isotherme Destillation bei -78 °C gereinigt.

3.4. Darstellung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$

$\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ wird nach Literaturvorschrift [32] dargestellt und durch Sublimation im Vakuum gereinigt.

3.5. Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$

$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$ wird in Anlehnung an [58] dargestellt. Hierzu wird erst aus 1,1,1,2-Tetrafluorethan und *n*-Butyllithium bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether LiC_2F_3 generiert, welches anschließend bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit Me_3SiCl umgesetzt wird. Das Produkt wird durch Destillation gereinigt (Kopftemperatur ca. $60\text{ }^\circ\text{C}$). Die Aubeutebestimmung erfolgt NMR-spektroskopisch, da die Verbindung nicht vollständig vom verwendeten Lösemittel getrennt werden kann.

3.6. Darstellung von Xenondifluorid

XeF_2 wurde nach [139] aus den Elementen durch Belichtung mit einer Tageslichtlampe dargestellt.

4. Analyse- und Messmethoden

4.1. Kernresonanzspektren

Alle NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern AC 200, AVANCE 300 und AVANCE 400 der Firma Bruker, Karlsruhe, aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden ausnahmslos mit Heterolock-Technik aufgenommen, wobei, wenn nicht anders erwähnt, Aceton-d₆ als Locksubstanz verwendet wurde. Die Meßfrequenzen sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Alle chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben. Hochfeldverschobene Signale sind mit negativen, tieffeldverschobene Signale mit positiven Vorzeichen relativ zum entsprechenden Standard angegeben. Alle Kopplungskonstanten werden in Hertz und ohne Berücksichtigung der Vorzeichen angegeben. Integrale werden, wenn nicht gekennzeichnet, als Absolutwerte angegeben. Relative Integrale werden mit () gekennzeichnet. Signale, deren Integral < 1 ist, werden in den Tabellen im experimentellen Teil nicht angegeben, es sei denn, es soll verdeutlicht werden, dass Spuren bestimmter Substanzen detektiert werden.

Tab. 4.1: Messfrequenzen und Standardsubstanzen für die NMR-Spektren

Kern	Messfrequenz [MHz]			Standardsubstanz
	AC 200	AVANCE 300	AVANCE 400	
¹ H	200,1	300,1	400,6	(CH ₃) ₄ Si
¹³ C	50,3	75,5	100,6	(CH ₃) ₄ Si
¹⁹ F	188,3	282,4	376,5	CCl ₃ F
¹²⁵ Te		94,7	126,2	(CH ₃) ₂ Te

4.2. Elementaranalysen

Die C, H, N-Analysen wurden mit dem Euro EA-HNS Elementaranalysator der Firma HEKAtech GmbH, Wegberg, durchgeführt. Das Gerät verwendet Helium als Trägergas.

4.3. Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden mit Hilfe des Schmelzpunktbestimmungsgerätes SG 2000 der Firma HWS Labortechnik, Mainz, bestimmt.

4.4. Massenspektren

Die Messung der EI-Massenspektren erfolgte in einem Massenspektrometer vom Typ Thermo Quest Finnigan MAT 95 der Firma Finnigan MAT GmbH, Bremen. Die Elektronenstoßionisation erfolgte bei 20 eV. Die ESI-Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer MAT 900S der Firma Finnigan MAT GmbH, Bremen, aufgenommen (3 kV an der Kapillare, Flussrate 2 μ l / min).

4.5. Schwingungsspektren

FT-IR-Spektren wurden mit einer 5 SPC Workbench der Firma Nicolet aufgenommen.

Raman-Spektren wurden mit IFS 66v/S Spektrometer der Firma Bruker Optik aufgenommen.

4.6. Kristallstrukturanalyse

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem Flächenzähler-Diffraktometer (IPDS II, Stoe & Cie., Mo $K\alpha$, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 40 mA).

4.7. Pulverdiffraktogramm

Das Pulverdiffraktogramm wurde auf einem Guinier-Pulverdiffraktometer der Firma Huber mit Cu $K\alpha$ -Strahlung, Ge-Monochromator und Image-Plate aufgenommen.

5. Experimenteller Teil

5.1. Tetrakis(perfluororgano)tellur(IV)-Verbindungen

5.1.1. Darstellung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

0,53 g (4,2 mmol) AgF werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 6 ml Propionitril suspendiert. Nach 10 min werden 876 μl (1,11 g; 4,6 mmol) $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ unter Rühren zugegeben und die Mischung 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit entsteht eine schwarz-braune Suspension. Flüchtige Bestandteile (hauptsächlich Me_3SiF) werden im Vakuum (10^{-3} mbar) entfernt und die Suspension anschließend auf -78 °C gekühlt. Nach 20 min werden 0,71 g (2,1 mmol) $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ zugegeben. Das Gemisch wird 18 h bei -78 °C und anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem sich der entstandene farblose Feststoff abgesetzt hat, wird die überstehende schwachgelbe Lösung in einen 100 ml Rundkolben mit Schlenkansatz pipettiert und im Vakuum (10^{-3} mbar) bis zur Trockne eingengt. Der im Kolben verbleibende farblose bis schwachgelbe Feststoff wird bei 40 °C im Vakuum (10^{-2} mbar) sublimiert. Am Kühlfinger scheiden sich farblose nadelartige Kristalle ab.

Ausbeute: 0,66 g (1,1 mmol)

52 % (bezogen auf $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$)

Schmelzpunkt: $99 - 100$ °C (Zersetzung)

Tab.5.1: Elementaranalytische Daten von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

Element	C [%]	H [%]
gefunden	28,13	0,02
berechnet	28,04	-

Tab.5.2: ^{125}Te -NMR-spektroskopische Daten (^{19}F - ^{125}Te HMBC) des isolierten Feststoffs; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
250	-	-	Te(CF₃)_{2ax}(C₆F₅)_{2eq}
337	-	-	Te(CF₃)_{2eq}(C₆F₅)_{2ax}

^a CDCl₃Tab.5.3: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten des isolierten Feststoffs; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-47,6	quin (d, m) (d,m)	$^5\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 6$ $^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 47$ $^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 387$	14	Te(CF ₃) _{2eq} (C ₆ F ₅) _{2ax}
-54,4	m	-	1	Te(CF ₃) ₃ (C ₆ F ₅) - CF _{3ax}
-58,3	quin (d, m) (d,m)	$^5\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 8$ $^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 57$ $^5\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 8$ $^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 390$	100	Te(CF ₃) _{2ax} (C ₆ F ₅) _{2eq}
-119,7	m	-	37	Te(CF ₃) _{2ax} (C ₆ F ₅) _{2eq} - 2,6 F
-121,6	s, br	-	2	^b
-123,2	s, br	-	4	^b
-124,3	m	-	36	Te(CF ₃) _{2ax} (C ₆ F ₅) _{2eq} - 2,6 F
-126,8	m	-	14	Te(CF ₃) _{2eq} (C ₆ F ₅) _{2ax} - 2,6 F
-143,5	m	-	1	
-145,7	m (d,m)	- $^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 262$	35	Te(CF ₃) _{2ax} (C ₆ F ₅) _{2eq} - 4 F
-146,7	m	-	6	Te(CF ₃) _{2eq} (C ₆ F ₅) _{2ax} - 3,5 F
-155,5	m	-	36	Te(CF ₃) _{2ax} (C ₆ F ₅) _{2eq} - 3,5 F
-156,3	m	-	14	Te(CF ₃) _{2eq} (C ₆ F ₅) _{2ax} - 3,5 F
-156,7	s, br	-	35	Te(CF ₃) _{2ax} (C ₆ F ₅) _{2eq} - 3,5 F

^a CDCl₃ ^b eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

Tab.5.4: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten (^{19}F - ^{13}C HSQC) des isolierten Feststoffs; RT^a

$\text{Te}(\text{CF}_3)_{2\text{ax}}(\text{C}_6\text{F}_5)_{2\text{eq}}$	$\text{Te}(\text{CF}_3)_{2\text{eq}}(\text{C}_6\text{F}_5)_{2\text{ax}}$	Zuordnung
δ	δ	
123,1	124,2	CF_3
-	-	C_6F_5 - C1
145,1	145,4	C_6F_5 - C2, C6
137,3; 137,8	137,3	C_6F_5 - C3, C5
143,7	143,1	C_6F_5 - C4

^a CDCl_3 Tab. 5.5.: Massenspektrum von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ [EI; 20 eV]

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
533	74	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_2^+$
464	100	$\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2^+$
435	34	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)^+$
366	26	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)^+$
334	12	$(\text{C}_6\text{F}_5)_2^+$
297	61	TeC_6F_5^+
217	15	C_7F_7^+
130	4	Te^+
69	8	CF_3^+

5.1.2. Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 5.1.2.1. Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit HgCl_2 in EtCN

19 mg (0,07 mmol) HgCl_2 werden in einem Schlenkrohr in 2 ml EtCN gelöst. Die farblose Lösung wird unter Rühren auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und nach 20 min mit 0,04 g (0,07 mmol) $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ versetzt. Nach 2,5 h wird eine Probe zur Aufnahme eines ^{19}F -NMR-Spektrums entnommen. Der Reaktionsansatz wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Probe zur Aufnahme eines ^{19}F -NMR-Spektrums entnommen.

Tab.5.6: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; 2,5 h; $-78\text{ }^\circ\text{C}^a$

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-44,6	s	-	2	b
	(d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 18$		
-45,2	t	$^5\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 7$	100	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$
	(d, m)	$^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 367$		
-47,6	m	-	1	b
-48,7	s	-	10	b
	(d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 23$		
-51,3	d	$^3\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 8$	4	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{FCl}$
	(d, d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 46$		
		$^3\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 9$		
-52,8	s, br	-	4	b
-53,7	t	$\text{J} = 9$	1	b
-119,9	m	-	38	$\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ F-2,6
	(d,m)	$^3\text{J}(^{19}\text{F} - ^{199}\text{Hg}) = 537$		
-120,7	m	-	1 ^c	b
-124,3	m	-	34	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ F-2,6
-149,0	m	-	16	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ F-4
-154,9	m	-	20	$\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ F-4

-160,4	m	-	33	Te(CF ₃) ₂ (C ₆ F ₅)Cl F-3,5
-162,3	m	-	39	Hg(C ₆ F ₅)Cl F-3,5
	(d,m)	$^4J(^{19}\text{F} - ^{199}\text{Hg}) = 185$		

^a MT: RT ^b eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

^c das Signal überlagert leicht mit einem ¹⁹⁹Hg-Satelliten von Hg(C₆F₆)Cl

Tab.5.7: ¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; 22 h; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-44,4	s	-	17	^b
-45,1	t	$^5J(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 9$	46	Te(CF ₃) ₂ (C ₆ F ₅)Cl
-47,6	t	$^3J(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 11$	5	^b
-48,6	s	-	100	Te(CF ₃) ₂ Cl ₂
	(d)	$^2J(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 22$		
	(d,q)	$^1J(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 367$		
		$^4J(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 7$		
-51,3	d	$^3J(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 9$	17	Te(CF ₃) ₂ FCl
	(d, d)	$^2J(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 47$		
		$^3J(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 9$		
-52,7	s, br	-	8	^b
-53,8	t	J = 8	2	^b
-105,7	sep	$^3J(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 9$	2	Te(CF ₃) ₂ FCl
-120,0	m	-	55 ^c	Hg(C ₆ F ₅)Cl F-2,6
	(d,m)	$^2J(^{19}\text{F} - ^{199}\text{Hg}) = 529$		
-120,6	m	-	46 ^c	Hg(C ₆ F ₅) ₂ F-2,6
	(d,m)	$^2J(^{19}\text{F} - ^{199}\text{Hg}) = 440$		
-124,2	m	-	17	Te(CF ₃) ₂ (C ₆ F ₅)Cl F-2,6
-140,9	m	-	1	C ₆ F ₅ H F-2.6
-147,0	m	-	2	^b
-148,9	m	-	8	Te(CF ₃) ₂ (C ₆ F ₅)Cl F-4
-154,9	m	-	26	Hg(C ₆ F ₅)Cl F-4
-155,5	m	-	27	Hg(C ₆ F ₅) ₂ F-4
-160,0	m	-	3	^b
-160,7	m	-	15	Te(CF ₃) ₂ (C ₆ F ₅)Cl F-3,5

-162,3	m	-	104 ^d	Hg(C ₆ F ₅)Cl F-3,5
-162,5	m	-	d	Hg(C ₆ F ₅) ₂ F-3,5

^a MT: RT ^b eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

^c die ¹⁹⁹Hg-Satelliten überlagern mit den Hauptsignalen ^d die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

5.1.2.2. Umsetzung von Te(CF₃)₂(C₆F₅)₂ mit HgCl₂ in THF

In einem Schlenkrohr werden 19 mg (0,07 mmol) HgCl₂ in 2 ml THF gelöst und die farblose Lösung anschließend auf -78 °C gekühlt. Nach 20 min werden 0,04 g (0,07 mmol) Te(CF₃)₂(C₆F₅)₂ unter Rühren zugegeben. Nach 2,5 h wird eine Probe zur Aufnahme eines ¹⁹F-NMR-Spektrums entnommen. Der Ansatz wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend eine weitere Probe zur Aufnahme eines ¹⁹F-NMR-Spektrums entnommen.

Tab.5.8: ¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; 2,5 h; -78 °C^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-28,6	t (d, t)	⁵ J(¹⁹ F – ¹⁹ F) = 3 ² J(¹⁹ F – ¹²⁵ Te) = 116 ⁵ J(¹⁹ F – ¹⁹ F) = 3	3	Te(CF ₃)(C ₆ F ₅)
-47,2	s (d)	- ¹ J(¹⁹ F – ¹³ C) = 365	100	Te(CF ₃) ₂ (C ₆ F ₅)Cl
-50,3	s (d)	- ² J(¹⁹ F – ¹²⁵ Te) = 37	1	Te(CF ₃) ₂ Cl ₂
-58,4	quin	⁵ J(¹⁹ F – ¹⁹ F) = 8	1	Te(CF ₃) _{2ax} (C ₆ F ₅) _{2eq}
-80,2	d	² J(¹⁹ F – ¹ H) = 80	4	CF ₃ H
-114,9	m	-	2	Te(CF ₃)(C ₆ F ₅) F-2,6
-116,7	m	-	1	Te(C ₆ F ₅) ₂ F-2,6
-119,8	m (d,m)	- ³ J(¹⁹ F – ¹⁹⁹ Hg) = 541	27	Hg(C ₆ F ₅)Cl F-2,6
-120,9	m	-	2 ^c	Hg(C ₆ F ₅) ₂ F-2,6
-125,4	m	-	33	Te(CF ₃) ₂ (C ₆ F ₅)Cl F-2,6
-149,9	m	-	15	Te(CF ₃) ₂ (C ₆ F ₅)Cl F-4

-151,8	m	-	1	Te(CF ₃)(C ₆ F ₅) F-4
-155,9	m	-	15 ^d	Hg(C ₆ F ₅)Cl F-4
			^d	Hg(C ₆ F ₅) ₂ F-4
-161,2	m	-	33	Te(CF ₃) ₂ (C ₆ F ₅)Cl F-3,5
-162,2	m	-	5	Te(CF ₃)(C ₆ F ₅) F-2,6
-162,6	m	-	29 ^d	Hg(C ₆ F ₅)Cl F-3,5
	(d, m)	⁵ J(¹⁹ F – ¹⁹⁹ Hg) = 187		
	m		^d	Hg(C ₆ F ₅) ₂ F-3,5

^a MT: RT ^b eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden ^c das Signal überlagert leicht mit einem ¹⁹⁹Hg-Satelliten von Hg(C₆F₆)Cl ^d die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

Tab.5.9: ¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; 18 h; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-26,4	s	-	10	Te(CF ₃) ₂
	(d)	² J(¹⁹ F – ¹²⁵ Te) = 92		
-28,6	t	⁵ J(¹⁹ F – ¹⁹ F) = 4	34	Te(CF ₃)(C ₆ F ₅)
	(d, t)	² J(¹⁹ F – ¹²⁵ Te) = 115		
		⁵ J(¹⁹ F – ¹⁹ F) = 3		
-28,9	s	-	3	^b
-33,0	s	-	4	^b
	(d)	² J(¹⁹ F – ¹²⁵ Te) = 161		
-46,8	s, br	-	33	^b
-50,3	s	-	100	Te(CF ₃) ₂ Cl ₂
	(d)	² J(¹⁹ F – ¹²⁵ Te) = 37		
	(d,q)	¹ J(¹⁹ F – ¹³ C) = 368		
		⁴ J(¹⁹ F – ¹⁹ F) = 7		
-77,6	s	-	1	^b
-80,2	d	² J(¹⁹ F – ¹ H) = 80	9	CF ₃ H
-114,9	m	-	24	Te(CF ₃)(C ₆ F ₅) F-2,6
-116,7	m	-	8	Te(C ₆ F ₅) ₂ F-2,6

-119,8	m	-	93	Hg(C ₆ F ₅)Cl F-2,6
	(d,m)	${}^3J({}^{19}\text{F} - {}^{199}\text{Hg}) = 540$		
-120,9	m	-	6 ^c	Hg(C ₆ F ₅) ₂ F-2,6
-125,3	m	-	13	Te(CF ₃) ₂ (C ₆ F ₅)Cl F-2,6
-140,8	m	-	14	C ₆ F ₅ H F-2,6
-149,8	m	-	7	Te(CF ₃) ₂ (C ₆ F ₅)Cl F-4
-151,7	m	-	12	Te(CF ₃)(C ₆ F ₅) F-4
-153,9	m	-	4	Te(C ₆ F ₅) ₂ F-4
-155,9	m	-	52 ^d	Hg(C ₆ F ₅)Cl F-4
			^d	Hg(C ₆ F ₅) ₂ F-4
-156,9	m	-	7	C ₆ F ₅ H F-4
-161,2	m	-	13	Te(CF ₃) ₂ (C ₆ F ₅)Cl F-3,5
-162,1	m	-	30	Te(CF ₃)(C ₆ F ₅) F-2,6
-162,5	m	-	104 ^d	Hg(C ₆ F ₅)Cl F-3,5
	(d, m)	${}^5J({}^{19}\text{F} - {}^{199}\text{Hg}) = 187$		
-162,5	m	-	^d	Hg(C ₆ F ₅) ₂ F-3,5
-164,8	m	-	13	C ₆ F ₅ H F-3,5

^a MT: RT ^b eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden ^c das Signal überlagert leicht mit einem ¹⁹⁹Hg-Satelliten von Hg(C₆F₆)Cl ^d die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

5.1.2.3. Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit Me_3SiCl

1ml Propionitril wird in einem Schlenkrohr vorgelegt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 20 μl (17 mg; 0,16 mmol) Me_3SiCl unter Rühren zugegeben. Nach 20 min erfolgt die Zugabe von 13 mg (0,02 mmol) $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Es wird weitere 4 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, ehe der Reaktionsansatz langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt wird. Von der farblosen Lösung wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen. Nach drei Tagen wird von der inzwischen gelben Lösung ein weiteres ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Tab.5.10: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; 20h; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-45,3	t (d, m)	$^5\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 7$ $^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 368$	100	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$
-51,5	s	-	11	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$
-124,2	m	-	34	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ F-2,6
-140,9	m	-	33	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ F-2,6
-149,1	m	-	16	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ F-4
-156,4	m	-	18	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ F-4
-158,3	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F} - ^1\text{H}) = 7$	2	Me_3SiF
-160,8	m	-	33	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ F-3,5
-164,4	m	-	33	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ F-3,5

^a MT: RT

Tab.5.11: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; 3d; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-18,6	s	-	1	^b
-24,5	s	-	1	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$
-45,0	t	$^5\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 8$	66	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$
-47,5	t	$^5\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 11$	2	^b
-48,7	s	-	94	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$
	(d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 27$		
-62,3	s	-	2	^b
-116,6	m	-	3	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$ F-2,6
-118,4	m	-	4	$\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ F-2,6
-124,2	m	-	23	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ F-2,6
-139,8	m	-	4	^b
-140,8	m	-	100	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ F-2,6
-146,9	m	-	2	^b
-148,8	m	-	11	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ F-4
-152,3	m	-	2	^b
-152,6	m	-	3	^b
-152,9	m	-	2	^b
-156,4	m	-	48	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ F-4
-158,3	dez	$^3\text{J}(^{19}\text{F} - ^1\text{H}) = 7$	7	Me_3SiF
-159,9	m	-	2	^b
-160,6	m	-	22	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ F-3,5
-162,1	m	-	3	^b
-163,1	m	-	4	^b
-164,0	m	-	5	^b
-164,4	m	-	97	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ F-3,5
-167,3	m	-	3	^b

^a MT: RT ^b eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

5.1.2.4. Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit elementarem Quecksilber

In einem Schlenkrohr werden 310 mg (1,55 mmol) Hg vorgelegt und mit 2 ml Propionitril versetzt. Nachdem die Mischung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt wurde, werden 32 mg (0,05 mmol) $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ unter Rühren zugegeben. Es wird für weitere 4 h bei einer Kühlbadtemperatur von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über Nacht (14 h) langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Von der schwach gelben Lösung wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Tab.5.12: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; 2,5 h; $-78\text{ }^\circ\text{C}^a$

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-24,6	s (d)	- ${}^2\text{J}({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}) = 84$	45	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$
-26,8	t (d, t)	${}^5\text{J}({}^{19}\text{F} - {}^{19}\text{F}) = 4$ ${}^2\text{J}({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}) = 103$ ${}^5\text{J}({}^{19}\text{F} - {}^{19}\text{F}) = 4$	42	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$
-38,7	s (d) (d)	- ${}^2\text{J}({}^{19}\text{F} - {}^{199}\text{Hg}) = 1356$ ${}^1\text{J}({}^{19}\text{F} - {}^{13}\text{C}) = 355$	52	$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$
-39,1	s	- ${}^2\text{J}({}^{19}\text{F} - {}^{199}\text{Hg}) = 1298$	4	b
-39,8	m	-	29	$\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5) - \text{CF}_{3\text{eq}}$
-46,0	s, br	-	49	b
-47,2	s, br	-	61	b
-48,7	quin	${}^5\text{J}({}^{19}\text{F} - {}^{19}\text{F}) = 7$	7	$\text{Te}(\text{CF}_3)_{2\text{eq}}(\text{C}_6\text{F}_5)_{2\text{ax}}$
-53,0	s, br	-	8	b
-55,0	m	-	99	$\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5) - \text{CF}_{3\text{ax}}$
-55,5	s, br	-	10	b
-58,0	quin	${}^5\text{J}({}^{19}\text{F} - {}^{19}\text{F}) = 8$	17	$\text{Te}(\text{CF}_3)_{2\text{ax}}(\text{C}_6\text{F}_5)_{2\text{eq}}$
-62,5	t	$\text{J} = 11$	1	b
-64,5	t	$\text{J} = 11$	2	b
-114,9	m	-	26	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$ F-2,6
-116,7	m	-	26	$\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ F-2,6

-120,0	m	-	32 ^d	Hg(C ₆ F ₅)R F-2,6
	(d,m)	³ J(¹⁹ F – ¹⁹⁹ Hg) = 418		
-120,7	m	-	41 ^d	Hg(C ₆ F ₅) ₂ F-2,6
	(d,m)	³ J(¹⁹ F – ¹⁹⁹ Hg) = 439		
-124,3	m	-	20	b
-124,7	m	-	10	b
-125,1	m	-	30	b
-126,1	s, br	-	3	b
-128,7	br	-	8	b
-129,6	br	-	12	b
-140,9	m	-	100	C ₆ F ₅ H F-2,6
-147,3	m	-	11	b
-148,2	m	-	7	b
-150,1	br	-	11	b
-150,4	m	-	18	Te(CF ₃)(C ₆ F ₅) F-4
-150,7	br	-	6	b
-151,2	br	-	4	b
-153,0	m	-	13	Te(C ₆ F ₅) ₂ F-4
-155,6	m	-	34	Hg(C ₆ F ₅) ₂ F-4
-156,4	m	-	50	C ₆ F ₅ H F-4
-158,7	m	-	23	b
-159,7	br	-	17	b
-160,2	br	-	10	b
-160,6	br	-	22	b
-161,4	br	-	79 ^c	b
-162,1	m	-	^c	Te(CF ₃)(C ₆ F ₅) F-2,6
-162,2	m	-	34	b
-162,5	m	-	41	Hg(C ₆ F ₅) ₂ F-3,5
-162,8	m	-	37	b
-164,5	m	-	101	C ₆ F ₅ H F-3,5

^a MT: RT ^b eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

^c die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert ^d die ¹⁹⁹Hg-Satelliten überlagern mit den Hauptsignalen

Tab.5.13: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; 18 h; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-24,6	s	-	36	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$
	(d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 84$		
	(d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{123}\text{Te}) = 69$		
-26,8	t	$^5\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 3$	20	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$
	(d, t)	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 103$		
		$^5\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 4$		
-38,7	s	-	27	$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$
	(d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{199}\text{Hg}) = 1356$		
-39,1	s	-	6	b
		$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{199}\text{Hg}) = 1298$		
-46,0	s, br	-	100	b
-54,0	s	-	20	b
	(d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{123}\text{Te}) = 98$		
-54,9	br	-	4	b
-62,5	t	$\text{J} = 11$	1	b
-64,6	t	$\text{J} = 10$	1	b
-80,3	d	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^1\text{H}) = 80$	14	CF_3H
-115,0	m	-	15	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$ F-2,6
-116,7	m	-	16	$\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ F-2,6
-120,0	m	-	20 ^c	$\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)$ F-2,6
	(d,m)	$^3\text{J}(^{19}\text{F} - ^{199}\text{Hg}) = 419$		
-120,8	m	-	27 ^c	$\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ F-2,6
	(d,m)	$^3\text{J}(^{19}\text{F} - ^{199}\text{Hg}) = 440$		
-125,6	s, br	-	4	b
-140,9	m	-	91	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ F-2,6
-150,4	m	-	8	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$ F-4
-153,0	m	-	8	$\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ F-4
-155,6	m	-	23	$\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ F-4
-156,4	m	-	48	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ F-4
-161,5	m	-	15	b
-162,2	m	-	17	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$ F-2,6
-162,6	m	-	43 ^d	b

-162,8	m	-	^d	Hg(C ₆ F ₅) ₂ F-3,5
-164,1	m	-	1	^b
-164,5	m	-	91	C ₆ F ₅ H F-3,5

^a MT: RT ^b eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

^c die ¹⁹⁹Hg-Satelliten überlagern mit den Hauptsignalen ^d die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

5.1.3. Weitere Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_6F_5 5.1.3.1. Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_6F_5 im molaren Verhältnis 1:1

0,13 g (1,0 mmol) AgF werden in 5 ml Propionitril suspendiert. Nach 15 Minuten werden 190 μl (0,24 g; 1,0 mmol) $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch nimmt nach ca. 10 Minuten eine braun-schwarze Farbe an. Nachdem eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die Mischung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren werden 0,34 g (1,0 mmol) $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ zugegeben. Bei dieser Temperatur wird 16 Stunden gerührt. Während dieser Zeit bilden sich ein farbloser (grauer) Niederschlag und eine gelbe Lösung. Der Reaktionsansatz wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch weitere sechs Stunden gerührt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird eine Probe der Lösung zur NMR-spektroskopischen Untersuchung entnommen.

Tab. 5.14: ^{19}F -NMR-Spektroskopische Daten der Reaktionslösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-24,7	s (d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 83$	1	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$
-26,9	t (d, t)	$^5\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 4$ $^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 101$	1	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$
-44,3	s (d) (d, m)	- $^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 24$ $^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 374$ $^4\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 7$	19	$\text{Te}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}$
-44,7	t (d, m)	$^5\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 8$ $^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 368$	100	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$
-46,7	quin (d, t)	$^5\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 7$ $^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 74$	5	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$
-47,8	t (d,t)	$\text{J} = 11$ $^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 10$	2	^b
-48,7	s (d) (d, q)	- $^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 26$ $^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 367$ $^4\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 6$	35	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-51,5	d	$^3J(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 12$	1	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{FX}$
	(d, d)	$^2J(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 48$		
-123,9	m	-	40 ^b	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ F-2,6
	(d, m)	$^1J(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 254$		
-124,0	m	-	^b	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$ F-2,6
-129,3	m	-	4	$\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ F-2,6
-141,0	m	-	1	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ F-2,6
-147,0	m	-	3	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$ F-4
-148,8	m	-	17	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ F-4
	(d, m)	$^1J(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 257$		
-155,1	m	-	2	$\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ F-4
-158,5	dez	$^3J(^{19}\text{F} - ^1\text{H}) = 7$	2	Me_3SiF
	(d, m)	$^1J(^{19}\text{F} - ^{29}\text{Si}) = 274$		
-159,9	m	-	8	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$ F-3,5
-160,8	m	-	33	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ F-3,5
	(d, m)	$^1J(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 257$		
-164,3	m	-	4	$\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ F-3,5
-164,6	m	-	1	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ F-3,5

^a MT: RT ^b eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

5.1.3.2. Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_6F_5 im molaren Verhältnis 1:3

0,38 g (3,0 mmol) AgF werden in 5 ml Propionitril suspendiert. Nach 15 Minuten wird die Suspension mit 572 μl (721 g; 3,0 mmol) $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ versetzt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei es sich allmählich dunkelbraun bis schwarz färbt. Flüchtige Reaktionsprodukte werden im Ölpumpenvakuum entfernt und die schwarz-braune Suspension im Anschluss auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, ehe 337 mg (1,5 mmol) $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ hinzugegeben werden. Es wird insgesamt 18 Stunden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Danach wird das Kühlbad entfernt. An der Gefäßwand hat sich ein leichter Silberspiegel abgeschieden, und ein farbloser Niederschlag ist ausgefallen. Die Mischung wird noch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit färbt sich der Niederschlag violett. Nachdem sich der Feststoff abgesetzt hat, wird eine Probe der überstehenden gelben Lösung für NMR-spektroskopische Untersuchungen entnommen.

Tab. 5.15: ^{19}F -NMR-Spektroskopische Daten der Reaktionslösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-26,9	t	$^5\text{J} (^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 5$	1	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$
	(d, t)	$^2\text{J} (^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 101$		
-40,0	m	-	1	$\text{Te}(\text{CF}_3)_{3\text{eq}}(\text{C}_6\text{F}_5)$
-46,5	s	-	26	$\text{Te}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}$
-47,3	t	$^5\text{J} (^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 8$	100	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$
	(d, m)	$^2\text{J} (^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 64$		
	(d, m)	$^1\text{J} (^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 363$		
-49,9	s, br	-	12	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$
-52,6	m	-	3	b
-54,4	s	-	8	b
	(d)	$^2\text{J} (^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 90$		
-55,3	m	-	3	$\text{Te}(\text{CF}_3)_{3\text{ax}}(\text{C}_6\text{F}_5)$
-57,3	t	$\text{J} = 22$	3	
58,3	quin	$^5\text{J} (^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 8$	2	$\text{Te}(\text{CF}_3)_{2\text{ax}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-80,3	d	${}^2J ({}^{19}\text{F} - {}^1\text{H}) = 80$		CF_3H
-106,4	m	-	50	AgC_6F_5 F-2,6
-114,7	m	-	2	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$ F-2,6
-116,7	m	-	4	$\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ F-2,6
-116,9	s, br	-	2	
-124,8	m	-	36	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ F-2,6
-126,2	m	-	17	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$ F-2,6
-127,7	m	-	2	
-141,0	m	-	30	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ F-2,6
-142,6	m	-	1	^b
-145,5	m	-	3	^b
-149,0	m	-	8	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$ F-4
-150,3	m	-	16	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ F-4
-150,6	m	-	1	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$ F-4
-153,0	m	-	2	$\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ F-4
-156,6	m	-	16	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ F-4
-158,5	dez	${}^3J ({}^{19}\text{F} - {}^1\text{H}) = 7$	30	Me_3SiF
	(d, m)	${}^3J ({}^{19}\text{F} - {}^{29}\text{Si}) = 275$		
-159,0	m	-	25	AgC_6F_5 F-4
-160,8	m	-	17	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ F-3,5
-161,0	m	-	2	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)$ F-3,5
-161,7	m	-	35	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ F-3,5
-162,3	m	-	5	$\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ F-3,5
-163,6	m	-	47	AgC_6F_5 F-3,5
-164,6	m	-	30	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ F-3,5
-166,4	m	-	4	^b

^a MT: RT ^b eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

5.2. Trifluorvinyltellurverbindungen

5.2.1. Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$

5.2.1.1. Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ durch Umsetzung von AgC_2F_3 mit elementarem Tellur

0,41 g (3,2 mmol) AgF werden in einem 50 ml Schlenkkolben vorgelegt und in 10 ml Propionitril suspendiert. Nach 10 Minuten erfolgt die Zugabe von 0,63 g einer 85 %igen Lösung von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$ in Diethylether (entspricht 0,54 g (0,35 mmol) Silan). Anschließend wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit färbt sich die Suspension schwarz-braun. Leichtflüchtige Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und die Suspension mit 1,43 g (11,2 mmol) elementarem Tellur versetzt. Es wird 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es bilden sich eine gelbe Lösung und ein schwarzer Feststoff. Von der Lösung wird eine Probe zu NMR-spektroskopischen Untersuchungen entnommen.

Tab.5.16: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-89,4	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 53 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 38 \text{ Hz}$	98	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_a$
	(d,d,d)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{13}\text{C}) = 308 \text{ Hz}$		
-90,0	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 72 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 26 \text{ Hz}$	11	$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3 - \text{F}_a$
-106,2	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 53 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 128 \text{ Hz}$	98	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_b$
	(d,d,d)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{13}\text{C}) = 291 \text{ Hz}$		
-117,8	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 72 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 114 \text{ Hz}$	10	$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3 - \text{F}_b$
-158,4	dez	$^3\text{J}(^1\text{H} - ^{19}\text{F}) = 5 \text{ Hz}$	95	Me_3SiF
	(d,m)	$^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{29}\text{Si}) = 274 \text{ Hz}$		
-159,7	d,d	$^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 38 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 128 \text{ Hz}$	100	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$

^a EtCN

Tab.5.17: ^{125}Te -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
537	m	-	Te(C₂F₃)₂

^a EtCNTab.5.18: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten (^{19}F - ^{13}C -HSQC) von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
119,7	-	-	Te(C ₂ F ₃) ₂ - CF
157,1	-	-	Te(C ₂ F ₃) ₂ - CF ₂

^a EtCN

5.2.1.2. Reaktion von elementarem Tellur mit 1,1,1,2-Tetrafluorethan und *n*-BuLi

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenkansatz werden 100 ml Diethylether vorgelegt. Bei -196 °C werden 0,65 g (6,4 mmol) 1,1,1,2-Tetrafluorethan aufkondensiert und das Gemisch auf -78 °C erwärmt. Der Kolben wird nun mit Innenthermometer, Balsenzähler und Septum ausgestattet. Mittels einer Spritze werden 7 ml einer 1,6 M Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (entspricht 11,0 mmol *n*-BuLi) im Laufe von 10 Minuten zugetropft, wobei die Temperatur im Kolben nicht über -75 °C steigt. Anschließend wird das Septum gegen einen Glasstopfen ausgetauscht und 45 Minuten bei -80 – -78 °C gerührt, während ein schwacher Argonstrom durch den Kolben geleitet wird. Die farblose Lösung trübt sich leicht, und am Kolbenrand setzt sich ein farbloser Feststoff ab. Die Suspension wird mit 1,55 g (12,0 mmol) elementarem gepulvertem Tellur versetzt und noch 2 Stunden bei -78 (± 2) °C gerührt. Anschließend wird sie über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der Argonstrom wird die ganze Zeit über aufrechterhalten. Von der farblosen Lösung wird ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen. Die überstehende Lösung wird durch Abpipettieren vom braunschwarzen Feststoff getrennt, in einen 250 ml Schlenkkolben überführt und die flüchtigen Bestandteile bei -196 °C im Vakuum in ein Young-Hahn-Gefäß kondensiert. Von dem Kondensat wird ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen. Im Kolben verbleiben 0,2 g eines schwachgelben Öls, das in CD₂Cl₂ aufgenommen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen zugeführt wird.

Tab.5.19: ¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral ^b	Zuordnung
-79,1	m	-		CF ₃ CH ₂ F
-89,3	d,d	² J(¹⁹ F _a – ¹⁹ F _b) = 51 Hz ³ J(¹⁹ F _a – ¹⁹ F _c) = 40 Hz		Te(C ₂ F ₃) ₂ - F _a
-90,1	d,d	² J(¹⁹ F _a – ¹⁹ F _b) = 56 Hz ³ J(¹⁹ F _a – ¹⁹ F _c) = 36 Hz		Te(C ₂ F ₃)(<i>n</i> -Bu) - F _a
	(d,d,d)	³ J(¹⁹ F _a – ¹²⁵ Te) = 26 Hz		
-103,2	d, m	³ J(¹⁹ F _d – ¹⁹ F _e) = 136 Hz		Te(C ₄ F ₅)(<i>n</i> -BuO) - F _d
-106,3	d,d	² J(¹⁹ F _a – ¹⁹ F _b) = 51 Hz ³ J(¹⁹ F _b – ¹⁹ F _c) = 130 Hz		Te(C ₂ F ₃) ₂ – F _b
-107,1	d,d	² J(¹⁹ F _a – ¹⁹ F _b) = 55 Hz		Te(C ₄ F ₅)(<i>n</i> -BuO) – F _b

-108,5	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 134 \text{ Hz}$ ${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 57 \text{ Hz}$	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu}) - \text{F}_b$
	(d,d,d)	${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 136 \text{ Hz}$ ${}^3J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}) = 11 \text{ Hz}$	
-155,4	d, m	${}^2J({}^{19}\text{F}_d - {}^{19}\text{F}_e) = 137 \text{ Hz}$	$\text{Te}(\text{C}_4\text{F}_5)(n\text{-BuO}) - \text{F}_e$
-157,8	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 35 \text{ Hz}$	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu}) - \text{F}_c$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 136 \text{ Hz}$	
-159,3	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 40 \text{ Hz}$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 130 \text{ Hz}$	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$

^a Et₂O ^b eine sinnvolle Basislinienkorrektur war nicht durchführbar

Tab. 5.20: ¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten der abkondensierten Lösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral ^b	Zuordnung
-89,3	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 51 \text{ Hz}$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 40 \text{ Hz}$		$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_a$
-90,1	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 56 \text{ Hz}$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 36 \text{ Hz}$		$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu}) - \text{F}_a$
-106,3	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 51 \text{ Hz}$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 130 \text{ Hz}$		$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_b$
-108,5	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 57 \text{ Hz}$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 136 \text{ Hz}$		$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu}) - \text{F}_b$
-157,8	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 35 \text{ Hz}$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 136 \text{ Hz}$		$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu}) - \text{F}_c$
-159,3	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 40 \text{ Hz}$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 130 \text{ Hz}$		$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$

^a Et₂O ^b eine sinnvolle Basislinienkorrektur war nicht durchführbar

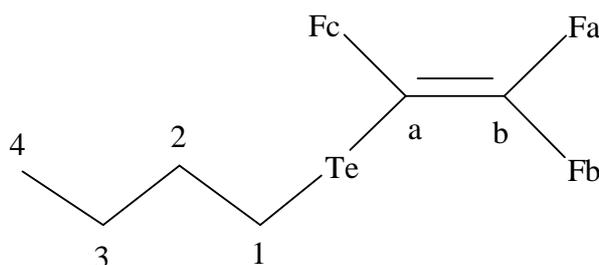
Tab.5.21: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten des isolierten Öls; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-85,5	d,m	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 45 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 40 \text{ Hz}$	4	b
-85,9	d,d,m	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 46 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 38 \text{ Hz}$	1	b
-86,8	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 48 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 38 \text{ Hz}$ $\text{J} = 3$	3	b
-86,9	m		3	b
-87,1	d,d,m	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 50 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 39 \text{ Hz}$	20	$\text{Te}(\text{C}_4\text{F}_5)(n\text{-BuO}) - \text{F}_a$
-88,0	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 56 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 35 \text{ Hz}$	93	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu}) - \text{F}_a$
	(d,d,d)	$^3\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 35 \text{ Hz}$		
	(d,d,d)	$^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 308 \text{ Hz}$		
-101,6	d,d	$^3\text{J}(^{19}\text{F}_d - ^{19}\text{F}_e) = 138 \text{ Hz}$ $^x\text{J}(^{19}\text{F}_d - ^{19}\text{F}_x) = 4 \text{ Hz}$	19	$\text{Te}(\text{C}_4\text{F}_5)(n\text{-BuO}) - \text{F}_d$
-104,9	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 50 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 133 \text{ Hz}$ $^x\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_x) = 3 \text{ Hz}$	23	$\text{Te}(\text{C}_4\text{F}_5)(n\text{-BuO}) - \text{F}_b$
-106,7	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 56 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 136 \text{ Hz}$	91	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu}) - \text{F}_b$
	(d,d,d)	$^3\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 11 \text{ Hz}$		
	(d,d,d)	$^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 274 \text{ Hz}$		
	(d,d,d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 63 \text{ Hz}$		
-155,6	d,t,m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}_d - ^{19}\text{F}_e) = 137 \text{ Hz}$ $^x\text{J}(^{19}\text{F}_e - ^{19}\text{F}_x) = 4 \text{ Hz}$	22	$\text{Te}(\text{C}_4\text{F}_5)(n\text{-BuO}) - \text{F}_e$
-156,9	d,d,t	$^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 35 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 136 \text{ Hz}$ $^4\text{J}(^{19}\text{F}_c - ^1\text{H}) = 1 \text{ Hz}$	100	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu}) - \text{F}_c$

-158,6	d,d,t	${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 39 \text{ Hz}$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 133 \text{ Hz}$ ${}^xJ({}^{19}\text{F}_c - {}^{19}\text{F}_x) = 3 \text{ Hz}$	29	$\text{Te}(\text{C}_4\text{F}_5)(n\text{-BuO}) - \text{F}_c$
--------	-------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----	--------------------------------------------------------------

^a CD_2Cl_2 ^b eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

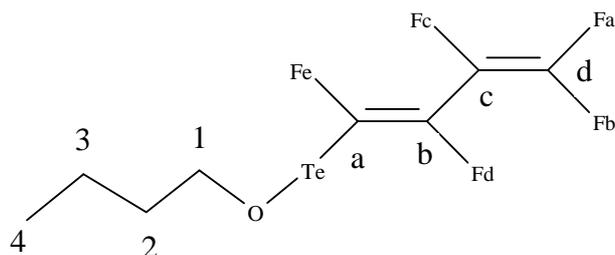
NMR-Daten aller im isolierten Öl nachgewiesenen Verbindungen:



Tab. 5.22: NMR-spektroskopische Daten von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})$; RT^a

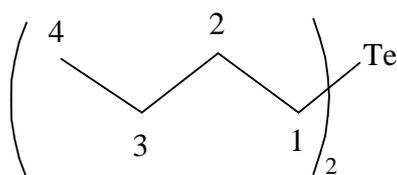
Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung	
${}^{19}\text{F}$	-88,0	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 56 \text{ Hz}$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 35 \text{ Hz}$	F_a	
	-106,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 56 \text{ Hz}$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 136 \text{ Hz}$	F_b	
		(d,d,d)	${}^3J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}) = 11 \text{ Hz}$		
	-156,9	d,d,t	${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 35 \text{ Hz}$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 136 \text{ Hz}$ ${}^4J({}^{19}\text{F}_c - {}^1\text{H}) = 1 \text{ Hz}$	F_c	
	${}^1\text{H}$	2,91	m	-	H1
		1,87	m	-	H2
1,45		m	-	H3	
0,97		m	-	H4	
${}^{13}\text{C}$	157,5	-	-	Cb	
	99,1	-	-	Ca	
	33,9	-	-	C2	
	24,7	-	-	C3	
	13,0	-	-	C4	
	9,8	-	-	C1	
${}^{125}\text{Te}$	394	-	-	Te	

^a CD_2Cl_2

Tab. 5.23: NMR-spektroskopische Daten von $\text{Te}(\text{C}_4\text{F}_5)(n\text{-BuO})$; RT^a

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
^{19}F	-87,1	d,d,m	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 50 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 39 \text{ Hz}$	F_a
	-101,6	d,d	$^3\text{J}(^{19}\text{F}_d - ^{19}\text{F}_e) = 138 \text{ Hz}$ $^x\text{J}(^{19}\text{F}_d - ^{19}\text{F}_x) = 4 \text{ Hz}$	F_d
	-104,9	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 50 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 133 \text{ Hz}$ $^x\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_x) = 3 \text{ Hz}$	F_b
	-155,6	d,t,m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}_d - ^{19}\text{F}_e) = 137 \text{ Hz}$ $^x\text{J}(^{19}\text{F}_e - ^{19}\text{F}_x) = 4 \text{ Hz}$	F_e
	-158,6	d,d,t	$^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 39 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 133 \text{ Hz}$ $^x\text{J}(^{19}\text{F}_c - ^{19}\text{F}_x) = 3 \text{ Hz}$	F_c
^1H	4,19	m	-	H1
	1,73	m	-	H2
	1,48	m	-	H3
	0,99	m	-	H4
^{13}C	159,0	-	-	Cd
	n.b.	-	-	Cb
	106,5	-	-	Ca
	103,4	-	-	Cc
	72,7	-	-	C1
	31,0	-	-	C2
	18,6	-	-	C3
	10,7	-	-	C4
^{125}Te	496	-	-	Te

^a CD_2Cl_2

Tab. 5.24: NMR-spektroskopische Daten von $\text{Te}(n\text{-Bu})_2$; RT^a

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
^1H	2,67	m		H1
	1,76	m		H2
	1,42	m		H3
	0,95	m		H4
^{13}C	34,5	-		C2
	25,1	-		C3
	13,1	-		C4
	2,0	-		C1
^{125}Te	233	-		Te

^a CD_2Cl_2 5.2.1.3. Darstellung von $\text{Te}(n\text{-Bu})_2$ durch Umsetzung von $n\text{-BuLi}$ mit elementarem Tellur

1,62 g (12,7 mmol) Tellur werden in einem 250 ml Schlenkkolben vorgelegt und in 50 ml Diethylether suspendiert. Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen, und mittels einer Spritze werden 5 ml einer 2,5 M Lösung von $n\text{-BuLi}$ in $n\text{-Hexan}$ (entspricht 12,5 mmol $n\text{-BuLi}$) im Laufe von 5 Minuten zugetropft. Anschließend wird das Septum entfernt und der Kolben mit einem Glasstopfen verschlossen. Nach wenigen Minuten beginnt sich eine farblose Suspension zu bilden. Es wird 13 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit bildet sich eine gelbe Suspension, bestehend aus einem farblosem Feststoff und einer gelben Lösung. Die Suspension wird durch Abpipettieren von überschüssigem Tellur getrennt. Der farblose Feststoff wird mit einer Vakuumfritte abgetrennt und die gelbe Lösung im Vakuum eingengt. Im Kolben verbleibt ein gelbes Öl.

Tab.5.25: ^1H -NMR-spektroskopische Daten des isolierten Öls; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
5,36	t	$^2\text{J}(\text{H} - \text{D}) = 1 \text{ Hz}$	1	CH DCl ₂
3,81	m	-	3	b
3,14	t	$^3\text{J}(\text{H} - \text{H}) = 8 \text{ Hz}$	4	b
2,66	t	$^3\text{J}(\text{H} - \text{H}) = 7 \text{ Hz}$	61	Te(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂
	(d,t)	$^1\text{J}(\text{H} - \text{C}) = 139 \text{ Hz}$		
1,75	quin	$^3\text{J}(\text{H} - \text{H}) = 8 \text{ Hz}$	65	Te(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂
1,42	m	$^3\text{J}(\text{H} - \text{H}) = 7 \text{ Hz}$	63	Te(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂
0,95	t	$^3\text{J}(\text{H} - \text{H}) = 7 \text{ Hz}$	100	Te(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂
	(d,t)	$^1\text{J}(\text{H} - \text{C}) = 124 \text{ Hz}$		
0,09	s	-	3	Schliff fett

^a CD₂Cl₂ ^b eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

Tab.5.26: ^{125}Te -NMR-spektroskopische Daten des isolierten Öls; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
235	m	-	Te (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂

^a CD₂Cl₂; $^1\text{H} - ^{125}\text{Te}$ -HMBC

Der Feststoff wird mittels Pulverdiffraktometrie als Li₂Te identifiziert.

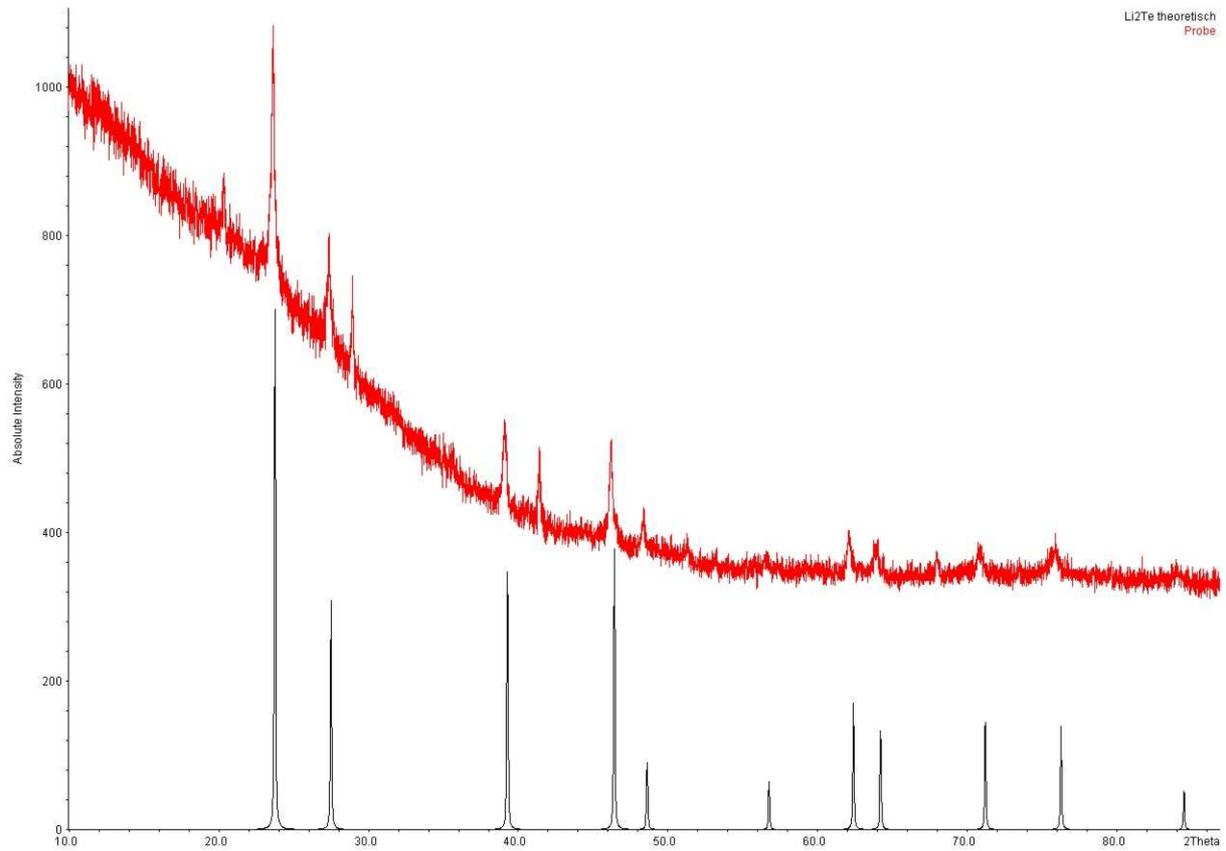


Abb. 5.1: Pulverdiffraktogramm des isolierten Feststoffs (rot) und aus Einkristalldaten [140] berechnetes Pulverdiffraktogramm von Li_2Te

5.2.2. Oxidation von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$

5.2.2.1. Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$

0,51 g (4,0 mmol) AgF werden in einem 25 ml Rundkolben mit Schlenkansatz vorgelegt und in 10 ml Propionitril suspendiert. Nach 5 Minuten werden 0,80 g einer 85 %igen Lösung von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$ in Diethylether (entspricht 0,68g (4,4 mmol) Silan) zugegeben. Nach 5 Minuten beginnt die Suspension eine braune Farbe anzunehmen. Nach einer Stunde Rühren bei RT wird aus der inzwischen schwarz-braunen Suspension das leichtflüchtige Me_3SiF vorsichtig im Vakuum entfernt. Anschließend werden 1,79 g (14,0 mmol) elementaren Tellurs zugegeben. Das Gemisch wird anschließend 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit bilden sich eine gelbe Lösung und ein schwarz-grauer Feststoff. Die flüchtigen Bestandteile werden bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum in einen 250 ml Schlenkkolben kondensiert. Von der nun farblosen Lösung werden 228 mg in ein NMR-Rohr pipettiert und mit 27 mg (0,15 mmol) C_6F_6 versetzt. Durch Vergleich der Resonanzintegrale wird der Gehalt der Lösung an $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ bestimmt.

Gehalt von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ in der Lösung: $2,0\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$

Gesamtmasse der Lösung: 7,02 g

Stoffmenge $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$: 1,4 mmol

Umsatz: 70 % (bezogen auf AgF)

Die Lösung wird auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 0,24 g (1,4 mmol) XeF_2 versetzt und unter Rühren im Laufe von 2 Stunden langsam auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschließend wird die farblose Lösung innerhalb weniger Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Im Kolben verbleibt ein schwachgelber Feststoff, der bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ im Ölpumpenvakuum sublimiert wird. Das Produkt scheidet sich in Form farbloser kubischer Kristalle am Kühlfinger ab.

Ausbeute: 0,34 g (1,0 mmol); 50 % (bezogen auf AgF)

Schmelzpunkt: 143 °C (Zersetzung)

IR [cm⁻¹] Intensität: 2925 vw, 2765 vw, 2638 vw, 2388 vw, 2049 vw, 1736 vs, 1325 vs, 1183 vs, 1160vs, 1031 vs, 1022 vs, 654 w, 582 m, 516 m, 471 vs

Tab.5.27: Elementaranalytische Daten von Te(C₃F₃)₂F₂

Element	C [%]	H [%]	N [%]
gefunden	14,70	0,03	0,04
berechnet	14,66	-	-

Tab.5.28: ¹²⁵Te-NMR-spektroskopische Daten des isolierten Feststoffs; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
1079	d	¹ J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 240	Te(C ₂ F ₃) ₂ F ₂

^a CDCl₃; ¹⁹F-¹²⁵Te-HMBC

Tab.5.29: ¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten des isolierten Feststoffs; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-79,7	d,d,t	² J(¹⁹ F _a - ¹⁹ F _b) = 42 ³ J(¹⁹ F _a - ¹⁹ F _c) = 48 ⁴ J(¹⁹ F _a - ¹⁹ F _{TeF2}) = 5	100	Te(C ₂ F ₃) ₂ F ₂ - F _a
-81,1	d,d,d	² J(¹⁹ F _a - ¹⁹ F _b) = 41 ³ J(¹⁹ F _a - ¹⁹ F _c) = 49 ⁴ J(¹⁹ F _a - ¹⁹ F _{TeF}) = 4	3	Te(C ₂ F ₃) ₂ FR - F _a
-101,3	d,d,d	² J(¹⁹ F _a - ¹⁹ F _b) = 41 ³ J(¹⁹ F _b - ¹⁹ F _c) = 118 ⁴ J(¹⁹ F _b - ¹⁹ F _{TeF}) = 11	4	Te(C ₂ F ₃) ₂ FR - F _b
-103,8	d,d,t	² J(¹⁹ F _a - ¹⁹ F _b) = 42 ³ J(¹⁹ F _b - ¹⁹ F _c) = 117 ⁴ J(¹⁹ F _b - ¹⁹ F _{TeF2}) = 12	102	Te(C ₂ F ₃) ₂ F ₂ - F _b

-116,5	t,t	${}^4J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}) = 5$	107	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$
	(d,t,t)	${}^4J({}^{19}\text{F}_b\text{-}{}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}) = 12$		
		${}^1J({}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}\text{-}{}^{125}\text{Te}) = 241$		
		${}^4J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}) = 5$		
		${}^4J({}^{19}\text{F}_b\text{-}{}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}) = 12$		
-174,0	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 49$	4	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{FR} - \text{F}_c$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 118$		
-179,3	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 48$	95	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_c$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 118$		

^a CDCl₃Tab.5.30: ¹³C-NMR-spektroskopische Daten des isolierten Feststoffs; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
128,9	-	-	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{CF}$
158,4	-	-	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{CF}_2$

^a CDCl₃; ¹⁹F-¹³C-HSQCTab. 5.31.: Massenspektrum von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ [EI; 20 eV]

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
311	47	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}^+$
249	35	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_2^+$
230	100	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}^+$
211	38	TeC_2F_3^+
149	7	TeF^+
130	5	Te^+

5.2.2.2. Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$

0,41 g (3,2 mmol) AgF werden in einem 25 ml Schlenkkolben vorgelegt und in 10 ml Propionitril suspendiert. Nach 10 Minuten erfolgt die Zugabe von 0,63 g einer 85 %igen Lösung von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$ in Diethylether (entspricht 0,54 g (3,5 mmol) Silan). Die Suspension nimmt im Laufe einer Stunde eine schwarz-braune Farbe an. Leichtflüchtige Bestandteile (Me_3SiF) werden im Vakuum entfernt und die Suspension mit 1,43 g (11,2 mmol) gepulvertem Tellur versetzt. Das Gemisch wird 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine gelbe Lösung und ein schwarz-grauer Feststoff bilden. Die flüchtigen Bestandteile werden im statischen Vakuum in einen 100 ml Schlenkkolben kondensiert. Von der erhaltenen farblosen Lösung werden 182 mg für eine NMR-Probe entnommen und mit 161 mg (0,87 mmol) C_6F_6 versetzt. Von dem Gemisch wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen und durch Vergleich der Resonanzintegrale der Gehalt an $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ in der Lösung bestimmt.

Gehalt von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ in der Lösung: $0,19 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

Gesamtmasse der Lösung: 7,24 g

Stoffmenge $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$: 1,4 mmol

Anschließend werden bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ 0,9 g (1,3 mmol) Chlorgas aus einem Young-Hahn-Gefäß in den Reaktionskolben kondensiert. Der Kolben wird auf $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und die Temperatur für die Dauer einer Stunde zwischen -40 und $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Danach wird das Lösemittel bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Im Kolben verbleibt ein farbloses Öl, aus dem durch Sublimation bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ölpumpenvakuum (10^{-3} mbar) ein farbloser Feststoff gewonnen werden kann.

Ausbeute: 0,24 g (0,7 mmol)

44 % (bezogen auf AgF)

Schmelzpunkt: $81 \text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

IR [cm^{-1}] Intensität: 2734 vw, 2640 vw, 2373 vw, 2332 vw, 2119 vw, 1824 vw, 1728 vs, 1326 vs, 1173 vs, 1157 s, 1142 m, 1017 s, 1007 vs, 648 vw, 571 w, 511 vw

Tab.5.32: Elementaranalytische Daten von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$

Element	C [%]	H [%]	N [%]
gefunden	13,61	-	-
berechnet	13,33	-	-

Tab.5.33: ^{125}Te -NMR-spektroskopische Daten des isolierten Feststoffs; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
788	m	-	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$

^a CDCl_3 ; ^{19}F - ^{125}Te -HMBC

Tab.5.34: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten des isolierten Feststoffs; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-81,4	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 39 \text{ Hz}$ $\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 51 \text{ Hz}$	100	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{F}_a$
	(d,d,d)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{13}\text{C}) = 315 \text{ Hz}$		
-98,8	d, d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 38 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 118 \text{ Hz}$	98	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{F}_b$
	(d,d,d)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{13}\text{C}) = 287 \text{ Hz}$		
	(d,d,d)	$^3\text{J}(^{19}\text{F}_c - ^{125}\text{Te}) = 48 \text{ Hz}$		
-169,9	d,d	$^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 50 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 115 \text{ Hz}$	97	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{F}_c$
	(d,d,d)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}_c - ^{13}\text{C}) = 319 \text{ Hz}$		
	(d,d,d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_c - ^{125}\text{Te}) = 51 \text{ Hz}$		

^a CDCl_3

Tab.5.35: ^{125}Te -NMR-spektroskopische Daten des isolierten Feststoffs; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
125,3	m	-	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{CF}$
155,5	m	-	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{CF}_2$

^a CDCl_3 ; ^{19}F - ^{13}C -HSQCTab. 3.36.: Massenspektrum von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ [EI; 20 eV]

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
371	2	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}^+$
327	100	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}^+$
292	56	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2^+$
281	5	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_2^+$
246	57	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}^+$
211	17	TeC_2F_3^+
165	2	TeCl^+
161	7	TeCF^+
143	3	
130	26	Te^+
93	5	C_3F_3^+

5.2.2.3. Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$

0,46 g (3,6 mmol) AgF werden in einem 50 ml Schlenkkolben vorgelegt und in 10 ml Propionitril suspendiert. Nach 10 Minuten werden 0,69 g einer Lösung von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$ in Diethylether (90 % Silan; entspricht 0,62 g (4,0 mmol) $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$) zugeben und eine Stunde gerührt. Es bildet sich eine schwarz-braune Suspension, aus der das leichtflüchtige Me_3SiF im Vakuum entfernt wird. Anschließend werden 1,64 g (12,9 mmol) elementaren Tellurs zugegeben und die Mischung 14 Stunden gerührt, wobei sich eine gelbe Lösung und ein schwarz-grauer Feststoff bilden. Flüchtige Bestandteile werden im statischen Ölpumpenvakuum (10^{-3} mbar) in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten 250 ml Schlenkkolben kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur werden 143 mg der farblosen Lösung für eine NMR-Messung entnommen und mit 107 mg (0,58 mmol) C_6F_6 versetzt. Der $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ -Gehalt der Lösung wird NMR-spektroskopisch durch Vergleich der Resonanzintegrale von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ und C_6F_6 bestimmt.

Gehalt von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ in der Lösung: $0,12 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

Gesamtmasse der Lösung: 8,17 g

Stoffmenge $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$: 1,0 mmol

Umsatz: 56 % (bezogen auf AgF)

Die Lösung wird mittels eines Ethanol-Trockeneisbades auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 144 mg (0,9 mmol) Br_2 in 3 ml Propionitril versetzt. Es wird noch weitere zwei Stunden bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, ehe das Lösemittel bei einer Kühlbadtemperatur von -40 bis $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum entfernt wird. Aus dem im Kolben verbleibenden intensiv gelben Öl wird durch Sublimation bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum (10^{-3} mbar) ein leuchtend gelber Feststoff gewonnen.

Ausbeute: 0,36 g (0,8 mmol) 44 % (bezogen auf AgF)

Schmelzpunkt: $77 \text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

Tab.5.37: Elementaranalytische Daten von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$

Element	C [%]	H [%]	N [%]
gefunden	10,69	0,02	0,10
berechnet	10,69	-	-

Tab.5.38: ^{125}Te -NMR-spektroskopische Daten des isolierten Feststoffs; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
778	m	-	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$

^a CDCl_3 ; ^{19}F - ^{125}Te -HMBCTab.5.39: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten des isolierten Feststoffs; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-80,7	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 37 \text{ Hz}$ $\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 51 \text{ Hz}$	100	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2 - \text{F}_a$
	(d,d,d)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{13}\text{C}) = 316 \text{ Hz}$		
-97,3	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 37 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 118 \text{ Hz}$	99	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2 - \text{F}_b$
	(d,d,d)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{13}\text{C}) = 288 \text{ Hz}$		
	(d,d,d)	$^3\text{J}(^{19}\text{F}_c - ^{125}\text{Te}) = 40 \text{ Hz}$		
-167,4	d,d	$^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 51 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 118 \text{ Hz}$	99	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2 - \text{F}_c$
	(d,d,d)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}_c - ^{13}\text{C}) = 320 \text{ Hz}$		
	(d,d,d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_c - ^{125}\text{Te}) = 68 \text{ Hz}$		

^a CDCl_3 Tab.5.40: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten des isolierten Feststoffs^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
118,5	m	-	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2 - \text{CF}$
154,4	m	-	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2 - \text{CF}_2$

^a CDCl_3 ; ^{19}F - ^{13}C -HSQC

Tab.5.41.: Massenspektrum von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ [EI; 20 eV]

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
371	38	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}^+$
292	100	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2^+$
256	4	
211	30	TeC_2F_3^+
161	13	TeCF^+
160	26	Br_2^+
143	6	
130	24	Te^+
93	9	C_3F_3^+
81	2	Br^+

5.2.2.4. Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit elementarem Iod

0,13 g (1,0 mmol) AgF werden in einem 25 ml Schlenkkolben vorgelegt und in 7 ml Propionitril suspendiert. Nach 10 Minuten erfolgt die Zugabe von 236 mg einer 87 %igen Lösung von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$ in Diethylether (entspricht 210 mg (1,4 mmol) Silan). Die Suspension färbt sich schlagartig gelb und dunkelt nach. Es wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Aus der nun schwarz-braunen Suspension wird ein Großteil der leichtflüchtigen Bestandteile vorsichtig im Vakuum entfernt. Dann werden 0,51 g (4,0 mmol) elementares Tellur zugegeben und weitere 20 Stunden gerührt. Flüchtige Bestandteile werden bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum in einen 50 ml Schlenkkolben kondensiert. Um die in der Lösung enthaltene Menge an $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ zu bestimmen, werden 155 mg für eine ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung entnommen und mit 92 mg (0,49 mmol) C_6F_6 versetzt. Die Gehaltsbestimmung erfolgt durch Vergleich der relativen Integrale der Resonanzsignale von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ und C_6F_6 .

Gehalt von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ in der Lösung: $0,036\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$

Gesamtmasse der Lösung: 4,49 g

Stoffmenge $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$: 0,14 mmol

Umsatz: 28 % (bezogen auf AgF)

Die Lösung wird mit 39 mg (0,15 mmol) elementarem Iods versetzt, der Kolben mit einem Rückflußkühler ausgerüstet und die Apparatur mit einem Blasenähler verschlossen. Dann wird 15 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das anfängliche rotbraun der Lösung geht dabei in ein braun über, und ein schwarzer Feststoff fällt aus. Von der Lösung wird eine Probe zur NMR-spektroskopischen Untersuchung entnommen.

Tab.5.42: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-89,3	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 53$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 39$	100 ^b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_a$
-89,5	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 46$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = \text{n.b.}$	^b	„ $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{I}'' - \text{F}_a$
-90,1	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 69$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 49$	76	$\text{IC}_2\text{F}_3 - \text{F}_a$
-101,9	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 46$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^{19}\text{F}_c) = 132$	24	„ $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{I}'' - \text{F}_b$
	(d,d,d)	$^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{125}\text{Te}) = 43$		
-106,1	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 53$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^{19}\text{F}_c) = 129$	74	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_b$
-115,2	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 69$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^{19}\text{F}_c) = 128$	73	$\text{IC}_2\text{F}_3 - \text{F}_b$
-152,3	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 49$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^{19}\text{F}_c) = 128$	67	$\text{IC}_2\text{F}_3 - \text{F}_c$
-155,8	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 35$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^{19}\text{F}_c) = 132$	34	„ $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{I}'' - \text{F}_c$
	(d,d,d)	$^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{125}\text{Te}) = 86$		
-158,3	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F} - ^1\text{H}) = 7$	5	Me_3SiF
-159,6	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 39$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^{19}\text{F}_c) = 129$	71	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$

^a EtCN ^b die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

5.2.2.5. Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit elementarem Iod in Gegenwart von $\text{Ag}[\text{BF}_4]$

0,49 g (3,9 mmol) AgF werden bei Raumtemperatur in einem 100 ml Schlenkkolben vorgelegt und in 10 ml Propionitril suspendiert. Nach 10 Minuten werden 0,72 g einer 90 %igen Lösung von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$ in Diethylether (entspricht 0,66 g; 4,3 mmol Silan) zugegeben. Die Suspension nimmt augenblicklich einen hellbraunen Farbton an, der im Laufe einer Stunde zu einem schwarz-braun wird. Im Ölpumpenvakuum (10^{-3} mbar) werden leichtflüchtige Bestandteile vorsichtig entfernt. Anschließend werden 1,74 g (13,4 mmol) elementares Tellur zugeben und weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es bilden sich ein schwarzer Feststoff und eine gelbe Lösung. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum bei -196 °C in einen 100 ml Schlenkkolben kondensiert. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur werden 149 mg der nun farblosen Lösung zur Aufnahme eines ^{19}F -NMR-Spektrums entnommen und mit 30 mg (0,16 mmol) C_6F_6 versetzt. Der Gehalt der Lösung an $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ wird NMR-spektroskopisch durch Vergleich der relativen Integrale der Signale von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ und C_6F_6 bestimmt.

Gehalt von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ in der Lösung: $0,124 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

Gesamtmasse der Lösung: 6,88 g

Stoffmenge $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$: 0,9 mmol

Umsatz: 46 % (bezogen auf AgF)

Die Lösung wird bei Raumtemperatur mit 0,23 g (0,9 mmol) elementarem Iod versetzt, woraufhin sie eine gelb-braune Färbung annimmt und anschließend auf -50 °C gekühlt. Nach 15 Minuten erfolgt die Zugabe von 0,18 g (0,9 mmol) $\text{Ag}[\text{BF}_4]$.

Tab.5.43: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-89,3	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 53$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 39$	46	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_a$
-90,1	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 69$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 49$	5	$\text{IC}_2\text{F}_3 - \text{F}_a$
-106,1	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 53$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^{19}\text{F}_c) = 128$	46	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_b$
-115,2	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 53$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^{19}\text{F}_c) = 130$	4	$\text{IC}_2\text{F}_3 - \text{F}_b$
-150,7	s,br	-	100 ^b	BF_3X
-151,6	br	-	b	$[\text{BF}_4]^-$
-152,3	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 48$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^{19}\text{F}_c) = 128$	b	$\text{IC}_2\text{F}_3 - \text{F}_c$
-154,6	br	-	b	$[\text{BF}_n\text{I}_m]^-$ ($n + m = 4$)
-158,4	dez (d,m)	$^3\text{J}(^1\text{H} - ^{19}\text{F}) = 5 \text{ Hz}$ $^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{29}\text{Si}) = 274 \text{ Hz}$	5	Me_3SiF
-159,7	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 38$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^{19}\text{F}_c) = 129$	47	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$

^a EtCN ^b die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

Tab.5.44: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten des isolierten Feststoffs; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-87,0	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 50$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 40$	10	„ $\text{C}_2\text{F}_3\text{Te(IV)}$ “ – F_a
-90,2	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 71$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 45$	3	$\text{IC}_2\text{F}_3 - \text{F}_a$
-91,5	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 58$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 36$	7	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_a$
-105,1	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 51$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 111$	15	„ $\text{C}_2\text{F}_3\text{Te(IV)}$ “ – F_b
-107,7	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 58$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 129$	4	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_b$
-115,6	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 71$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 128$	4	$\text{IC}_2\text{F}_3 - \text{F}_b$
-149,6	s, br	-	13	BF_3X
-150,7	br	-	100	$[\text{BF}_n\text{I}_m]^-$ ($n + m = 4$)
-151,2	s	-	41	$[\text{BF}_4]^-$
-152,8	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 45$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 128$	3	$\text{IC}_2\text{F}_3 - \text{F}_c$
-158,9	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 36$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 129$	12	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$
-180,6	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 41$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 114$	14	„ $\text{C}_2\text{F}_3\text{Te(IV)}$ “ – F_c

^a DMF-d₇

Tab. 5.45.: Massenspektrum des isolierten Feststoffs bei 40 °C [EI; 20 eV]

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
311	7	Te(C ₂ F ₃) ₂ F ⁺
292	7	Te(C ₂ F ₃) ₂ ⁺
254	100	I ₂ ⁺
249	7	Te(C ₂ F ₃)F ₂ ⁺
230	21	Te(C ₂ F ₃)F ⁺
211	12	TeC ₂ F ₃ ⁺
186	2	
165	9	
149	4	TeF ⁺
130	7	Te ⁺
94	10	
73	7	
57	7	

Tab. 5.46.: Massenspektrum des isolierten Feststoffs bei 90 °C [EI; 20 eV]

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
338	15	Te(C ₂ F ₃)I ⁺
311	10	Te(C ₂ F ₃) ₂ F ⁺
292	100	Te(C ₂ F ₃) ₂ ⁺
254	34	I ₂ ⁺
249	7	Te(C ₂ F ₃)F ₂ ⁺
230	25	Te(C ₂ F ₃)F ⁺
211	47	TeC ₂ F ₃ ⁺
161	12	TeCF ⁺
149	4	TeF ⁺
130	45	Te ⁺
93	8	
73	50	
57	17	
29	7	

5.2.2.6. Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit elementarem Iod und AgNO_3

0,48 g (3,8 mmol) AgF werden in einem 25 ml Schlenkkolben vorgelegt und in 6 ml Propionitril suspendiert. Nach 10 Minuten erfolgt die Zugabe von 0,75 g einer 87 %igen Lösung von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$ in Diethylether (entspricht 0,65 g (4,2 mmol) Silan). Die Suspension färbt sich schlagartig gelb und dunkelt nach. Es wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Aus der nun schwarz-braunen Suspension wird ein Großteil der leichtflüchtigen Bestandteile vorsichtig im Vakuum entfernt. Dann werden 1,70 g (13,3 mmol) elementares Tellur zugegeben und weitere 20 Stunden gerührt. Flüchtige Bestandteile werden bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum in einen 50 ml Schlenkkolben kondensiert. Um die in der Lösung enthaltene Menge an $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ zu bestimmen, werden 143 mg der farblosen Lösung für eine ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung entnommen und mit 107 mg (0,58 mmol) C_6F_6 versetzt. Die Gehaltsbestimmung erfolgt durch Vergleich der relativen Integrale der Resonanzsignale von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ und C_6F_6 .

Gehalt von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ in der Lösung: $0,244\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$

Gesamtmasse der Lösung: 4,08 g

Stoffmenge $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$: 1,0 mmol

Umsatz: 56 % (bezogen auf AgF)

Zu der Lösung werden erst 0,25 g (1,0 mmol) I_2 und dann 0,17 g (1,0 mmol) AgNO_3 gegeben. Nach Zugabe des Silbernitrats fällt ein gelber Niederschlag aus, und die Lösung färbt sich ebenfalls gelb. Nach einer und nach 20 Stunden werden Proben der Lösung zur NMR-spektroskopischen Untersuchung entnommen.

Tab.5.47: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; 1 h; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-79,5	t	$J = 12$	2	c
-83,5	br	-		
-86,3	t	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 47$ $^3J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 47$	4	c
-87,5	q	$J = 47$	19	c
-89,1	t	$J = 4$	75 ^b	c
-89,4	d,d	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 54$ $^3J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 39$	b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_a$
-91,5	q	$J = 12$	11 ^b	c
-92,0	br	-	b	c
-102,0	d,d,d	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 87$ $^3J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 32$ $^3J(^{19}\text{F}_a - ^1\text{H}) = 14$	5	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_a$
-106,2	d,d	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 54$ $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 129$	100 ^b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_b$
-106,9	m, br	-	b	
-121,7	s, br (d,br)	$^1J(^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - ^{125}\text{Te}) = 348$	9	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$
-127,5	d,d,d	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 86$ $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 122$ $^3J(^{19}\text{F}_a - ^1\text{H}) = 8$	4	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_b$
-131,2	s, br	-	3	c
-158,2	m	$^3J(^{19}\text{F} - ^1\text{H}) = 8$	1	Me_3SiF
-159,5	d,d	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 39$ $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 129$	72	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$
-176,8	d,d	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 46$ $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 108$	3	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{X} - \text{F}_c$
-179,1	br	-	18 ^b	c
-179,7	d,t	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 35$ $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 116$	b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_c$
-180,9	d,d	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 40$ $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 114$	9	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{X}_2 - \text{F}_c$

-206,1	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 32$	3	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_c$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 117$		
		${}^3J({}^{19}\text{F}_c - {}^1\text{H}) = 70$		

^a EtCN ^b die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

^c eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

Tab.5.48: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; 20 h; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-32,9	quin (d, m)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{eq}} - ^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 50$ $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{Fax}} - ^{125}\text{Te}) = 2943$	23	$[\text{TeF}_5]^- \text{F}_{\text{ax}}$
-38,6	d (d, d) (d, d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{eq}} - ^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 50$ $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{Feq}} - ^{125}\text{Te}) = 1416$ $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{Feq}} - ^{123}\text{Te}) = 1178$	100	$[\text{TeF}_5]^- \text{F}_{\text{eq}}$
-40,6	d (d, d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{eq}} - ^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 48$ $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{Feq}} - ^{125}\text{Te}) = 1085$	5	b
-51,3	t	$\text{J} = 26$	2	b
-85,4	quin	$\text{J} = 12$	2	b
-89,3	d,d (d,d,d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{a}} - ^{19}\text{F}_{\text{b}}) = 53$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{a}} - ^{19}\text{F}_{\text{c}}) = 39$ $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{a}} - ^{13}\text{C}) = 308$	64	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_{\text{a}}$
-91,5	m,br	-	3	b
-102,0	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{a}} - ^{19}\text{F}_{\text{b}}) = 87$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{a}} - ^{19}\text{F}_{\text{c}}) = 33$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{a}} - ^1\text{H}) = 13$	5	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_{\text{a}}$
-106,1	d,d (d,d,d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{a}} - ^{19}\text{F}_{\text{b}}) = 54$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{b}} - ^{19}\text{F}_{\text{c}}) = 130$ $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{b}} - ^{13}\text{C}) = 286$	64	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_{\text{b}}$
-127,4	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{a}} - ^{19}\text{F}_{\text{b}}) = 87$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{b}} - ^{19}\text{F}_{\text{c}}) = 117$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{a}} - ^1\text{H}) = 7$	4	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_{\text{b}}$
-158,3	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F} - ^1\text{H}) = 7$	1	Me_3SiF
-159,5	d,d (d,d,d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{a}} - ^{19}\text{F}_{\text{c}}) = 38$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{b}} - ^{19}\text{F}_{\text{c}}) = 130$ $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{c}} - ^{13}\text{C}) = 303$	66	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_{\text{c}}$
-206,2	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{a}} - ^{19}\text{F}_{\text{c}}) = 32$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{b}} - ^{19}\text{F}_{\text{c}}) = 118$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{c}} - ^1\text{H}) = 70$	4	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_{\text{c}}$

^a EtCN^b eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich

5.2.3. Versuche zur Darstellung von Trifluorvinyltellur(IV)-Verbindungen durch Umsetzung von TeCl_4 mit MC_2F_3 (M = Ag, Li)

5.2.3.1. Umsetzungen von TeCl_4 mit AgC_2F_3

5.2.3.1.1. Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit einem Äquivalent AgC_2F_3

0,26 g (2,0 mmol) AgF werden in einem Schlenkrohr in 5 ml Propionitril suspendiert und nach 5 Minuten mit 0,46 g einer 74 %igen Lösung von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$ in Diethylether (entspricht 0,34 g; 2,2 mmol Silan) versetzt. Die Suspension beginnt nach wenigen Minuten eine bräunliche Färbung anzunehmen. Es wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Mischung braun-schwarz wird. Ein Großteil des gebildeten Me_3SiF wird im Ölpumpenvakuum (10^{-3} mbar) entfernt, ehe die Mischung auf -78 °C (CO_2 -Ethanol) gekühlt wird. Anschließend erfolgt die Zugabe von 0,54 g (2,0 mmol) TeCl_4 . Es wird 30 Stunden bei einer Kühlbadtemperatur von -78 °C gerührt. Währenddessen bilden sich eine schwachgelbe Lösung und ein dunkelbrauner Feststoff. Bei der anschließenden Erwärmung auf Raumtemperatur bilden sich ein farbloser (schwach beiger) Feststoff und eine intensiv orange-gelbe Lösung. Von der Lösung werden mehrere Proben zu NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen entnommen.

Tab.5.49: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-77,4	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 34$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 48$	98	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_a$
-85,0	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 42$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 48$	22	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{F}_a$
-88,4	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 38$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 46$	32	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3 - \text{F}_a$
	(d,d,d)	$^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 306$		
-89,3	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 38$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 53$	18	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_a$
-93,4	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 38$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 118$	31	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3 - \text{F}_b$

-98,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 42$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 116$	20	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{F}_b$
-99,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 35$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 112$	94	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_b$
-102,1	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 87$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 32$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^1\text{H}) = 14$	7	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_a$
-106,1	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 53$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 129$	19	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_b$
-108,6	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 34$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 96$	1	^b
-127,5	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 86$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 117$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^1\text{H}) = 4$	7	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_b$
-132,7	sep	${}^3J({}^{19}\text{F} - {}^1\text{H}) = 6$	3	Me_2SiF_2
-158,3	dez	${}^3J({}^{19}\text{F} - {}^1\text{H}) = 7$	95	Me_3SiF
	(d, m)	${}^1J({}^{19}\text{F}_b - {}^{29}\text{Si}) = 274$		
-159,6	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 39$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 129$	19	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$
-164,8	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 46$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 118$ ${}^2J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}) = 154$	31	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3 - \text{F}_c$
-172,3	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 47$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 115$ ${}^2J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}) = 92$	21	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{F}_c$
-176,2	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 48$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 116$ ${}^2J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}) = 72$	100	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_c$
-184,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 34$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 113$	1	^b
-206,2	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 32$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 117$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_c - {}^1\text{H}) = 70$	7	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_c$

^a EtCN ^b eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich

Tab.5.50: ^{125}Te -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
832	m	-	Te(C₂F₃)₂Cl₂
1169	m	-	Te(C₂F₃)Cl₃

^a EtCN; RT; ^{19}F – ^{125}Te -HMBC

Tab. 5.51: Massenspektrum der Reaktionslösung [neg. ESI]

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
692	25	
599	11	
587	13	
583	57	
443	30	[Te(C ₂ F ₃) ₃ Cl ₂] ⁻
397	35	[Te(C ₂ F ₃) ₂ Cl ₃] ⁻
351	78	[Te(C ₂ F ₃)Cl ₄] ⁻
280	100	

5.2.3.1.2. Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit zwei Äquivalenten AgC₂F₃

0,51 g (4,0 mmol) AgF werden in einem Schlenkrohr in 10 ml Propionitril suspendiert. Nach 10 Minuten erfolgt die Zugabe von 0,80 g einer 85 %igen Lösung von Me₃SiC₂F₃ in Diethylether (entspricht 0,68 g (4,4 mmol) Silan). Es wird 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Suspension eine schwarz-braune Färbung annimmt. Dann wird der Großteil des gebildeten Me₃SiF vorsichtig im Vakuum (10⁻³ mbar) entfernt. Die Suspension wird mittels eines Ethanol-Trockeneisbades auf -78 °C gekühlt und mit 0,54 g (2,0 mmol) TeCl₄ versetzt. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei -78 °C gerührt, wobei sich eine gelbe Lösung und ein grauer Feststoff bilden. Anschließend wird eine TT-NMR-Probe entnommen und der Ansatz auf Raumtemperatur erwärmt. Hierbei intensiviert sich das Gelb der Lösung, und die Farbe des Feststoffs ändert sich von grau nach farblos. Von der Lösung wird erneut eine Probe entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Der Feststoff wird abgetrennt, im Vakuum von Lösemittelresten befreit und massenspektrometrisch untersucht.

Tab.5.52: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; $-78\text{ }^\circ\text{C}^{\text{a}}$

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-19,5	s	-	4	^c
-75,6	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 33$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 46$	49	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_\text{A}$
-82,6	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 40$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 45$	49	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{F}_\text{A}$
-88,0	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 24$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 71$	5 ^b	$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3 - \text{F}_\text{a}$
-88,1	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 37$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 54$	^b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_\text{a}$
-89,4	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 40$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 44$	20	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3 - \text{F}_\text{a}$
-92,2	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 40$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 118$	19	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3 - \text{F}_\text{b}$
-96,7	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 40$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 117$	48	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{F}_\text{b}$
-98,3	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 34$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 116$	50	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_\text{b}$
-100,0	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 86$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 31$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^1\text{H}) = 14$	12	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_\text{a}$
-105,1	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 55$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 129$	2	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_\text{b}$
-115,9	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 72$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 115$	1	$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3 - \text{F}_\text{b}$
-125,2	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 86$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 117$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^1\text{H}) = 5$	9	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_\text{b}$
-156,9	dez (d, m)	$^3\text{J}(^{19}\text{F} - ^1\text{H}) = 8$ $^1\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b} - ^{29}\text{Si}) = 273$	100	Me_3SiF
-158,4	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 40$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 129$	2	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_\text{c}$

-161,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 44$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 118$	17	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3 - \text{F}_c$
	(d,d,d)	${}^2J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}) = 149$		
-171,5	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 45$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 116$	48	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{F}_c$
	(d,d,d)	${}^2J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}) = 109$		
-176,4	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 49$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 120$	49	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_c$
	(d,d,d)	${}^2J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}) = 84$		
-198,5	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 24$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 116$	3	$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3 - \text{F}_c$
-204,3	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 31$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 117$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_c-{}^1\text{H}) = 70$	7	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_c$

^a EtCN; MT: -40°C ^b die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

^c eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

Tab.5.53: ${}^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-77,5	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 34$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 48$	47	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_a$
-85,0	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 41$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 46$	45	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{F}_a$
-89,4	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 39$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 53$	3	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_a$
-89,9	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 26$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 73$	2	$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3 - \text{F}_a$
-90,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 40$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 45$	19	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3 - \text{F}_a$
-93,6	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 40$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 119$	18	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3 - \text{F}_b$
-98,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 42$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 116$	41	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{F}_b$

-99,9	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 35$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 112$	46	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_b$
-102,1	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 86$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 32$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^1\text{H}) = 13$	12	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_a$
-106,2	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 53$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 129$	3	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_b$
-117,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 72$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 114$	2	$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3 - \text{F}_b$
-127,6	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 86$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 118$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^1\text{H}) = 6$	11	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_b$
-158,4	dez (d, m)	${}^3J({}^{19}\text{F} - {}^1\text{H}) = 7$ ${}^1J({}^{19}\text{F} - {}^{29}\text{Si}) = 274$	100	Me_3SiF
-159,6	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 39$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 129$	3	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$
-163,4	d,d (d,d,d)	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 46$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 117$ ${}^2J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}) = 132$	20	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3 - \text{F}_c$
-172,4	d,d (d,d,d)	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 48$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 116$ ${}^2J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}) = 87$	45	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{F}_c$
-176,3	d,d (d,d,d)	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 48$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 103$ ${}^2J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}) = 73$	48	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_c$
-199,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 26$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 115$	2	$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3 - \text{F}_c$
-206,2	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 32$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 118$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_c-{}^1\text{H}) = 71$	9	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_c$

^a EtCN

Tab.5.54: ^{125}Te -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
717	m		Te(C₂F₃)₃Cl

^a EtCN; RT; $^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}$ -HMBC

Tab. 5.55: Massenspektrum des isolierten Rückstandes [EI; 20 eV]

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
373	14	Te(C ₂ F ₃) ₃ ⁺
327	100	Te(C ₂ F ₃) ₂ Cl ⁺
292	66	Te(C ₂ F ₃) ₂ ⁺
281	8	Te(C ₂ F ₃)Cl ₂ ⁺
246	57	Te(C ₂ F ₃)Cl ⁺
211	25	TeC ₂ F ₃ ⁺
165	3	TeCl ⁺
161	10	TeCF ⁺
143	5	
130	34	Te ⁺
93	7	C ₃ F ₃ ⁺
55	8	
36	95	Cl ⁺

5.2.3.1.3. Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit drei Äquivalenten AgC_2F_3

In einem Schlenkrohr werden 0,30 g (2,4 mmol) AgF vorgelegt und in 5 ml Propionitril suspendiert. Nach 10 Minuten werden 0,54 g einer 74 %igen Lösung von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$ in Diethylether zugegeben. Die Suspension wird langsam dunkler und ist nach einer Stunde schwarz-braun. Ein Großteil des gebildeten Me_3SiF wird vorsichtig im Vakuum entfernt, ehe auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt wird. Anschließend wird die Suspension mit 0,22 g (0,8 mmol) TeCl_4 versetzt und 19 Stunden in der Kälte gerührt. In dieser Zeit bilden sich eine schwachgelbe Lösung und ein brauner Niederschlag. Nachdem eine NMR-Probe entnommen wurde, wird der Ansatz auf Raumtemperatur erwärmt, wobei der braune Niederschlag in einen farblosen übergeht, der sich langsam violett färbt. Es werden weitere Proben zur NMR-spektroskopischen Untersuchung entnommen.

Tab.5.56: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-78,7	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 36$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 48$	50	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_a$
-85,1	t	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 44$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 44$	29	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{F}_a$
-89,4	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 39$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 53$	20	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_a$
-90,0	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 25$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 72$	55	$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3 - \text{F}_a$
-91,8	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 42$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 45$	9	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3 - \text{F}_a$
-94,6	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 40$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^{19}\text{F}_c) = 118$	9	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3 - \text{F}_b$
-98,8	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 42$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^{19}\text{F}_c) = 117$	26	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{F}_b$
-100,5	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 37$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^{19}\text{F}_c) = 113$	51	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_b$

-102,2	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 87$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 32$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^1\text{H}) = 13$	12	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_a$
-106,2	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 53$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 128$	20	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_b$
-117,8	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 73$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 116$	52	$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3 - \text{F}_b$
-127,6	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 86$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 118$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^1\text{H}) = 5$	9	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_b$
-148,8	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 21$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 48$	3	^b
-150,0	s,br	-	2	^b
-158,3	dez (d, m)	${}^3J({}^{19}\text{F} - {}^1\text{H}) = 7$ ${}^1J({}^{19}\text{F} - {}^{29}\text{Si}) = 274$	100	Me_3SiF
-159,6	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 39$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 129$	21	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$
-164,0	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 49$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 118$	7	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{Cl}_3 - \text{F}_c$
-172,4	d,d (d,d,d)	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 47$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 116$ ${}^2J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}) = 93$	25	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{F}_c$
-176,5	d,d (d,d,d)	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 48$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 106$ ${}^2J({}^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}) = 69$	53	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_c$
-199,7	d,d (d,d,d)	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 25$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 116$ ${}^2J({}^{19}\text{F}_c-{}^{29}\text{Si}) = 25$	47	$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3 - \text{F}_c$
-206,3	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 32$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 117$ ${}^2J({}^{19}\text{F}_c-{}^1\text{H}) = 71$	8	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_c$

^a EtCN ^b eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

Tab.5.57: ^{125}Te -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
832	m	-	Te(C₂F₃)₂Cl₂
711	m	-	Te(C₂F₃)₃Cl

^a EtCN5.2.3.1.4. Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit vier Äquivalenten AgC₂F₃

0,76 g (6,0 mmol) AgF werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 6 ml Propionitril suspendiert. Nach 10 Minuten erfolgt die Zugabe von 1,20 g einer 85 %igen Lösung von Me₃SiC₂F₃ in Diethylether, woraufhin sich die Suspension langsam bräunlich färbt. Nach einer Stunde hat sich eine schwarz-braune Suspension gebildet, aus der das gebildete Me₃SiF vorsichtig im Vakuum entfernt wird. Anschließend wird die Mischung auf -78 °C gekühlt und mit 0,40 g (1,5 mmol) TeCl₄ versetzt. Es wird 38 Stunden in der Kälte gerührt. Hierbei bilden sich eine schwachgelbe Lösung und ein dunkelbrauner Niederschlag. Von der Lösung wird eine Probe entnommen, die erst bei -40 °C und anschließend bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch untersucht wird. Die restliche Lösung wird in ein auf -40 °C gekühltes Schlenkrohr pipettiert und im Vakuum bei -40 bis -15 °C eingengt. Es bleibt ein hellbraunes Öl zurück, das bei Zugabe eines Tropfens *n*-Pentan langsam in einen festen Zustand übergeht. Eine Probe des Feststoffs wird NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei werden jedoch nur Zersetzungsprodukte detektiert.

Tab.5.58: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; $-78\text{ }^\circ\text{C}^{\text{a}}$

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-21,1	s	-	15	
-85,1	t	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 44$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 44$	100	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_\text{a}$
-89,5	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 55$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 37$	1	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_\text{a}$
-89,9	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 45$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 66$	49	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_4/[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_5]^- - \text{F}_\text{a}$
-101,7	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 86$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 32$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^1\text{H}) = 14$	10	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_\text{a}$
-105,0	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 35$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 113$	93	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_\text{b}$
-106,5	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 54$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 131$	1	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_\text{b}$
-113,9	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 65$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 116$	49	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_4/[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_5]^- - \text{F}_\text{b}$
-127,2	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 86$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 117$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^1\text{H}) = 7$	10	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_\text{b}$
-158,4	dez (d, m)	$^3\text{J}(^{19}\text{F} - ^1\text{H}) = 8$ $^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{29}\text{Si}) = 274$	122	Me_3SiF
-159,8	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 37$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 129$		$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_\text{c}$
-176,6	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 43$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 117$	99	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_\text{c}$
-178,5	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 45$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 117$	49	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_4/[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_5]^- - \text{F}_\text{c}$
-205,9	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 32$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 118$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{c}-^1\text{H}) = 71$	8	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_\text{c}$

^a EtCN; MT: $-40\text{ }^\circ\text{C}$

Tab.5.59: ^{125}Te -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; $-78\text{ }^\circ\text{C}^{\text{a}}$

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
438	m	-	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_5]^-$
534	m	-	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_4$
646	m	-	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$

^a EtCN; MT: $-40\text{ }^\circ\text{C}$; $^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}$ -HMBCTab.5.60: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-82,5	br	-	18	^c
-84,7	s,br	-	15	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_a$
-85,2	t	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 46$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 46$	8	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_a$
-85,7	t	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 45$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 45$	5	^c
-89,5	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 39$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 53$	57	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_a$
-92,3	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 40$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 57$	4	^c
-102,2	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 86$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 32$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^1\text{H}) = 14$	11	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_a$
-103,6	br	-	18	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_b$
-105,6	d,d,t	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 48$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 116$ $^4\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}) = 14$	69 ^b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_b$
-106,2	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 53$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 129$	^b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_b$
-122,3	t (d,m)	$^4\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}) = 14$ $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - ^{125}\text{Te}) = 310$	9	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$
-127,7	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 86$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 113$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^1\text{H}) = 4$	8	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_b$

-131,4	sep	${}^3J(^{19}\text{F} - {}^1\text{H}) = 6$	1	Me_2SiF_2
-158,5	dez	${}^3J(^{19}\text{F} - {}^1\text{H}) = 7$	100	Me_3SiF
	(d, m)	${}^1J(^{19}\text{F}_b - {}^{29}\text{Si}) = 274$		
-159,7	d,d	${}^2J(^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 39$	59	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$
		${}^3J(^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 129$		
-176,0	d,d	${}^2J(^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 46$	1	^c
		${}^3J(^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 117$		
-176,7	d,d	${}^2J(^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 45$	17	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl} - \text{F}_c$
		${}^3J(^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 116$		
	(d,d,d)	${}^2J(^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}) = 87$		
-181,6	d,d	${}^2J(^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 45$	8	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2 - \text{F}_c$
		${}^3J(^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 115$		
	(d,d,d)	${}^2J(^{19}\text{F} - {}^{125}\text{Te}) = 20$		
-185,4	d,d,m	${}^2J(^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 38$	6	^c
		${}^3J(^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 116$		
-206,3	d,d,d	${}^2J(^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 32$	9	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_c$
		${}^3J(^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 118$		
		${}^3J(^{19}\text{F}_c - {}^1\text{H}) = 71$		

^a EtCN; RT ^b die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

^c eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

5.2.3.2. Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit Trifluorvinylolithium

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenkansatz werden 100 ml Diethylether vorgelegt und anschließend bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2,74 g (27 mmol) 1,1,1,2-Tetrafluorethan aufkondensiert. Der Kolben wird auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und mit einem Thermometer, Blasenähler und Septum ausgestattet. Dann werden 30 ml einer 1,6 M Lösung von (48 mmol) *n*-BuLi in *n*-Hexan mittels einer Spritze im Laufe von 15 Minuten zugetropft, so dass die Temperatur im Kolben nicht über $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ steigt. Es wird eine Stunde bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nachgerührt, ehe 3,29 g (12 mmol) TeCl_4 zugegeben werden, woraufhin die vorher farblose Lösung einen gelben Farbton annimmt. Die Reaktionstemperatur wird eine weitere Stunde bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten und dann im Laufe von 14 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es bilden sich ein farbloser Feststoff und eine hellbraune Lösung, von der eine Probe zur NMR-spektroskopischen Untersuchung entnommen wird. Die Lösung wird über eine Fritte vom Feststoff getrennt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein braunes Öl.

Tab.5.61: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-79,1	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 8$	100	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$
-90,5	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 58$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 35$	11	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu}) - \text{F}_a$
-94,6	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 88$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 49$	95	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(n\text{-Bu})_x\text{Cl}_{3-x}] - \text{F}_a$
93,6	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 84$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 40$	2	b
-102,2	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 86$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_c) = 33$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a-^1\text{H}) = 13$	13	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_a$
-109,1	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 57$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^{19}\text{F}_c) = 136$	13	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu}) - \text{F}_b$
-126,5	d,d (d,d,d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a-^{19}\text{F}_b) = 88$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^{19}\text{F}_c) = 113$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b-^{125}\text{Te}) = 86$	104	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(n\text{-Bu})_x\text{Cl}_{3-x}] - \text{F}_b$

-127,5	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_b) = 85$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 117$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b\text{-}{}^1\text{H}) = 7$	14	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_b$
-158,0	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 35$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 135$	17	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu}) - \text{F}_c$
-180,2	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 50$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 114$	111	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(n\text{-Bu})_x\text{Cl}_{3-x}] - \text{F}_c$
-206,5	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 33$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 119$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_c\text{-}{}^1\text{H}) = 70$	10	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_c$

^a Et₂O ^b eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

Tab.5.62: ¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten des isolierten Öls^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-86,8	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_b) = 66$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 41$	84	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})_x\text{Cl}_{3-x} - \text{F}_a$
	(d,d,d)	${}^3J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{125}\text{Te}) = 27$		
-89,9	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_b) = 60$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 34$	31	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu}) - \text{F}_a$
-95,2	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_b) = 91$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 50$	81	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(n\text{-Bu})_x\text{Cl}_{3-x}] - \text{F}_a$
-101,9	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_b) = 87$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 31$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^1\text{H}) = 13$	50 ^b	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_a$
-102,1	d,d,t	${}^2J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_b) = 88$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 32$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^2\text{D}) = 2$	^b	$\text{C}_2\text{F}_3\text{D} - \text{F}_a$
-108,2	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_b) = 61$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 135$	23	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu}) - \text{F}_b$
-115,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_b) = 66$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 119$	72	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})_x\text{Cl}_{3-x} - \text{F}_b$
-125,8	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_b) = 91$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b\text{-}{}^{19}\text{F}_c) = 111$	86	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(n\text{-Bu})_x\text{Cl}_{3-x}] - \text{F}_b$
-127,2	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a\text{-}{}^{19}\text{F}_b) = 90$	49 ^b	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_b$

		${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 115$		
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^1\text{H}) = 1$		
-127,4	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 88$	^b	$\text{C}_2\text{F}_3\text{D} - \text{F}_b$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 116$		
-157,5	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 34$	31	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu}) - \text{F}_c$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 135$		
-180,0	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 50$	100	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(n\text{-Bu})_x\text{Cl}_{3-x}]^- - \text{F}_c$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 112$		
-182,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 41$	92	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})_x\text{Cl}_{3-x} - \text{F}_c$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 120$		
-205,1	br	-	124 ^b	HF
-205,9	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 32$	^b	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_c$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 117$		
		${}^3J({}^{19}\text{F}_c-{}^1\text{H}) = 71$		
-206,3	d,d,t	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 32$	^b	$\text{C}_2\text{F}_3\text{D} - \text{F}_c$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 117$		
		${}^3J({}^{19}\text{F}_c-{}^2\text{D}) = 11$		

^a CD₃CN; RT ^b die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

5.2.4. Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der Bis(trifluorvinyl)tellurdihalogenide

5.2.4.1. Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$

0,16 g (0,5 mmol) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ werden in einem 100 ml Rundkolben vorgelegt und mit 10 ml Trifluoressigsäureanhydrid versetzt. Der Kolben wird mit einem Blasenähler ausgestattet und die Mischung gerührt. Nach ca. 10 min ist der Feststoff vollständig gelöst und eine farblose Lösung entstanden, gleichzeitig wird eine schwache Gasentwicklung beobachtet. Nach 4 Stunden wird der Blasenähler gegen einen Glasstopfen ausgetauscht und über Nacht weitergerührt. Anschließend wird überschüssiges Trifluoressigsäureanhydrid im Vakuum entfernt. Der im Kolben verbleibende farblose Feststoff wird bei 40 °C im Vakuum (10^{-3} mbar) sublimiert. Das Produkt wird in Form farbloser Nadeln erhalten.

Ausbeute: 0,21 g (0,4 mmol) 80 % (bezogen auf $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$)

Schmelzpunkt: 83 – 84 °C (Zersetzung)

IR [cm^{-1}] Intensität: 1853 vw, 1793 vw, 1776 w, 1735 vs, 1679 vs, 1648 s, 1427 w, 1326 s, 1186 vs, 1156 s, 1014 m, 846 w, 795 w, 724 m, 703 m, 652 w, 604 w, 578 w, 520 vw, 512 vw, 459 w, 419 vw

Tab.5.63: Elementaranalytische Daten von $\text{Te}(\text{C}_3\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$

Element	C [%]	H [%]	N [%]
gefunden	18,59	0,03	0,12
berechnet	18,63	-	-

Tab.5.64: ^{125}Te -NMR-spektroskopische Daten des isolierten Feststoffs; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
906	m	-	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$

^a CDCl_3 ; ^{19}F - ^{125}Te -HMBCTab.5.65: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten des isolierten Feststoffs; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-75,5	s (d)	- $^1\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{13}\text{C}) = 287$	100	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$
-75,9	s	-	2	b
-76,8	s	-	4	b
-81,2	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 42 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 47 \text{ Hz}$	29	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$ - F _A
-82,8	t	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 42 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 42 \text{ Hz}$	2	b
-101,8	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 43 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 114 \text{ Hz}$	29	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$ - F _B
-103,6	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 46 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 116 \text{ Hz}$	2	b
-178,6	d,d (d,d,d)	$^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 114 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 48 \text{ Hz}$ $^2\text{J}(^{19}\text{F}_c - ^{125}\text{Te}) = 42 \text{ Hz}$	28	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$ - F _C

^a CD_3CN ^b eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

Tab.5.66: Massenspektrum von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$ [EI; 20 eV]

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
518	2	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2^+$
437	2	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2^+$
405	100	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)^+$
352	2	
324	17	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(\text{CO}_2\text{CF}_3)^+$
292	40	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2^+$
211	17	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)^+$
180	7	TeCF_2^+
148	41	
130	40	Te^+
104	35	
97	40	CF_3CO^+
76	13	
69	17	CF_3^+
45	4	

5.2.4.2. Umsetzungen mit Nukleophilen

5.2.4.2.1. Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit CsF

0,05g (0,2 mmol) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 3 ml Propionitril gelöst. Die Lösung wird mittels eines Ethanol-Trockeneiskühlbades auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 0,029 g (0,2 mmol) CsF versetzt. Nach 30 Minuten ist das CsF vollständig gelöst. Nach weiteren 2 Stunden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine NMR-Probe entnommen. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich eine gelbe Lösung und ein farbloser flockiger Niederschlag bilden. Anschließend werden weitere NMR-Proben entnommen.

Tab.5.67: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; $-78\text{ }^\circ\text{C}^{\text{a}}$

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-21,8	s, br	-	38	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_3]^-$ $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2]^-$
-64,3	s,br (d, br)	- $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - ^{125}\text{Te}) = 57$	100	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^-$
-91,1	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 65$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 41$	77	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2]^- - \text{F}_a$
-94,3	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 70$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 40$	15	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_3]^- - \text{F}_a$
-99,7	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 65$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 39$	26	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^- - \text{F}_a$
-109,5	d,d,quin	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 64$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 113$ $^4\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{125}\text{Te}) = 10$	26	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^- - \text{F}_b$
-112,7	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 61$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 113$	89 ^b	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2]^- - \text{F}_b$
-113,0	s	-	b	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_3]^-$

-113,7	m, br	-	16	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_3]^- - \text{F}_b$
-176,8	d,d	${}^2\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 41$ ${}^3\text{J}({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 118$	76	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2]^- - \text{F}_c$
-178,5	d,d	${}^2\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 39$ ${}^3\text{J}({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 113$	24	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_4]^- - \text{F}_c$
	(d,d,d)	${}^2\text{J}({}^{19}\text{F}_c - {}^{125}\text{Te}) = 134$		
-179,7	d,d,d	${}^2\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 40$ ${}^3\text{J}({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 114$	13	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_3]^- - \text{F}_c$

^a EtCN; MT: -40 °C ^b die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

Tab.5.68: ${}^{125}\text{Te}$ -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; -78 °C^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
624	m	-	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2]^-$

^a EtCN; -40 °C; ${}^{19}\text{F}$ - ${}^{125}\text{Te}$ -HMBC

Tab.5.69: ${}^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; 2 h; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-30,0	s, br	-	n.b.	^c
-63,4	d,d	${}^4\text{J}({}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_4} - {}^{19}\text{F}_a) = 5$ ${}^4\text{J}({}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_4} - {}^{19}\text{F}_b) = 10$	100	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_4]^-$
	(d,d,d)	${}^1\text{J}({}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_4} - {}^{125}\text{Te}) = 78$		
-67,5	m	-	1	^c
-69,4	m	-	5	^c
-72,2	m	-	5	^c
--72,5	m	-	4	^c
-74,8	m	-	2	^c
-89,1	d,d	${}^2\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 57$ ${}^3\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 43$	51 ^b	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2]^- - \text{F}_a$
-89,3	d,d	${}^2\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 53$ ${}^3\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 39$	^b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_a$

-100,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 65$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 40$	20	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^- - \text{F}_a$
-102,1	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 87$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 32$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^1\text{H}) = 14$	25	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_a$
-106,2	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 53$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 129$	8	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_b$
-109,7	d,d,quin	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 65$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 113$ ${}^4J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}) = 11$	72 ^b	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^- - \text{F}_b$
-110,4	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 63$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 118$	^b	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2]^- - \text{F}_b$
-114,1	s,br	-	2	
-127,5	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 88$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 120$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^1\text{H}) = 4$	23	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_b$
-159,6	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 39$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 129$	8	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$
-176,3	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 44$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 111$	44	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2]^- - \text{F}_c$
-178,3	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 39$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 113$	21	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^- - \text{F}_c$
	(d,d,d)	${}^2J({}^{19}\text{F}_c - {}^{125}\text{Te}) = 136$		
-180,0	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 44$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 116$	5	^c
-206,2	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 32$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 117$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_c-{}^1\text{H}) = 71$	23	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_c$

^a EtCN ^b die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

^c eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

Tab.5.70: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; 16 h; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-30,1	d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{eq}} - ^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 51$	1	$[\text{TeF}_5]^- - \text{F}_{\text{ax}}$
-38,6	m	-	4	$[\text{TeF}_5]^- - \text{F}_{\text{eq}}$
-63,4	d,d	$^4\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{TeF}_4} - ^{19}\text{F}_a) = 6$ $^4\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{TeF}_4} - ^{19}\text{F}_b) = 10$ $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{TeF}_4} - ^{125}\text{Te}) = 78$	100	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^-$
-65,5	m	-	1	b
-67,6	m	-	3	b
-69,4	m	-	11	b
-71,3	m	-	1	b
-71,6	m	-	2	b
-71,9	m	-	3	b
-72,4	m	-	4	b
-72,6	m	-	9	b
-75,9	m	-	8	b
-87,7	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 57$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 43$	1	b
-89,4	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 53$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 39$	22	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_a$
-100,6	d,d,quin	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 65$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 40$ $^4\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - ^{19}\text{F}_a) = 6$	21	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^- - \text{F}_a$
-102,1	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 87$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 32$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^1\text{H}) = 14$	21	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_a$
-106,2	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 53$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 129$	20	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_b$
-109,8	d,d,quin	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 65$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 113$ $^4\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{125}\text{Te}) = 10$	24	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^- - \text{F}_b$
-127,5	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 84$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 115$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^1\text{H}) = 5$	21	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_b$

-157,9	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 39$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 133$	1	^b
-159,6	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 39$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 129$	22	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$
-178,3	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 40$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 113$	21	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^- - \text{F}_c$
	(d,d,d)	${}^2J({}^{19}\text{F}_c - {}^{125}\text{Te}) = 135$		
-206,2	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 32$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 117$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_c-{}^1\text{H}) = 70$	18	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_c$

^a EtCN ^b eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

Tab.5.71: ${}^{125}\text{Te}$ -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
1129	m	-	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^-$

^a EtCN; ${}^{19}\text{F}$ - ${}^{125}\text{Te}$ -HMB

5.2.4.2.2. Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit KCN

0,07g (0,2 mmol) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 4 ml Propionitril gelöst. Die Lösung wird mittels eines Ethanol-Trockeneiskühlbades auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 0,031 g (0,5 mmol) KCN versetzt. Nach 2 Stunden hat sich die farblose Lösung leicht getrübt, wobei nur ein Teil des Kaliumcyanids in Lösung gegangen ist. Es wird eine NMR-Probe entnommen. Anschließend wird die restliche Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, woraufhin ein farbloser Feststoff ausfällt. Die Lösung färbt sich erst gelb und dann zusehends rot, bis sie beinahe schwarz erscheint. Es wird eine weitere NMR-Probe entnommen.

Tab.5.72: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; $-78\text{ }^\circ\text{C}^{\text{a}}$

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral ^b	Zuordnung
-27,5	br	-		c
-64,9	br	-		c
-67,6	s	-		$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\mathbf{F}_4]^-$
-88,6	t	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 46$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 46$		c
-89,4	t	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 50$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 50$		c
-91,5	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 60$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 42$		c
-100,1	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 61$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 38$		$[\text{Te}(\text{C}_2\mathbf{F}_3)\mathbf{F}_4]^- - \text{F}_\text{a}$
-107,5	d,d,m	$\text{J} = 41$ $\text{J} = 125$		c
-109,1	br	-		c
-110,3	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_\text{a}-^{19}\text{F}_\text{b}) = 66$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b}-^{19}\text{F}_\text{c}) = 112$ $^4\text{J}(^{19}\text{F}_\text{b}-^{125}\text{Te}) = 10$		$[\text{Te}(\text{C}_2\mathbf{F}_3)\mathbf{F}_4]^- - \text{F}_\text{b}$
-121,7	s	-		$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\mathbf{F}_2$

-174,3	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 39$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 113$	c
-178,3	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 38$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 114$	c
-180,4	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 39$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 115$	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^- - \text{F}_c$
-181,8	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 43$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 125$	c

^a EtCN; MT: -40°C ^b eine sinnvolle Basislinienkorrektur war nicht möglich

^c eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

Tab.5.73: ¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-58,0	br	-	3	c
-65,4	d,d	${}^4J({}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_4} - {}^{19}\text{F}_a) = 5$ ${}^4J({}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_4} - {}^{19}\text{F}_b) = 10$ (d,d,d) ${}^1J({}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_4} - {}^{125}\text{Te}) = 65$	100	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^-$
-68,8	m	-	7	c
-69,4	m	-	2	c
-70,6	m	-	3	c
-71,4	m	-	16	c
-71,6	m	-	4	c
-71,9	m	-	5	c
-72,3	br	-	2	c
-72,6	m	-	25	c
-73,8	m	-	1	c
-75,9	m	-	16	c
-80,8	quin	$J = 7$	6	c
-87,6	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 48$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 38$	4	c
-89,3	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 53$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 39$	30	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_a$

-100,4	d,d, quin	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 64$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 39$ ${}^4J({}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_4} - {}^{19}\text{F}_a) = 5$	24	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^- - \text{F}_a$
-102,1	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 87$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 32$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^1\text{H}) = 14$	5	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_a$
-104,3	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 48$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 131$	3	^c
-106,2	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 54$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 129$	33	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_b$
-109,8	d,d,quin	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 64$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 113$ ${}^4J({}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_4} - {}^{19}\text{F}_b) = 17$	27	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^- - \text{F}_b$
-116,0	quin	$J = 10$	3	^c
-127,1	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_b) = 87$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 113$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^1\text{H}) = 4$	6	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_b$
-133,9	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 19$ ${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^1\text{H}) = 68$	13	<i>cis</i> -CHF=CFR
-150,1	s	-	1	$[\text{BF}_4]^-$
-154,7	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 19$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^1\text{H}) = 16$	10	<i>cis</i> -CHF=CFR
-157,4	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 137$ ${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^1\text{H}) = 71$	37 ^b	<i>trans</i> -CHF=CFR
-157,9	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 37$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 132$	^b	^c
-159,6	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 38$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 129$	31	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$
-177,4	d	${}^2J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 137$	21	<i>trans</i> -CHF=CFR
-178,8	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 39$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 113$	22	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^- - \text{F}_c$
	(d,d,d)	${}^2J({}^{19}\text{F}_c - {}^{125}\text{Te}) = 136$		
-190,1	m,br	-	2	^c
-204,2	m	-	5	^c

-206,2	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a-{}^{19}\text{F}_c) = 32$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b-{}^{19}\text{F}_c) = 117$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_c-{}^1\text{H}) = 71$	3	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_c$
--------	-------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---	---------------------------------------------

^a EtCN ^b die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

^c eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

Tab.5.74: ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral ^b	Zuordnung
7,81	d	${}^2J({}^1\text{H}-{}^{19}\text{F}) = 71$		<i>trans</i> -CHF=CFR
7,09	d,d	${}^2J({}^1\text{H}-{}^{19}\text{F}) = 68$ ${}^3J({}^1\text{H}-{}^{19}\text{F}) = 15$		<i>cis</i> -CHF=CFR
6,66	d,d,d	${}^2J({}^1\text{H}-{}^{19}\text{F}_c) = 70$ ${}^3J({}^1\text{H} - {}^{19}\text{F}_a) = 13$ ${}^3J({}^1\text{H} - {}^{19}\text{F}_b) = 4$		$\text{C}_2\text{F}_3\text{H}$
5,16	d,q	$J = 2$ $J = 11$		^c
2,21	q	${}^3J({}^1\text{H} - {}^1\text{H}) = 8$		^c
2,08	q	${}^3J({}^1\text{H} - {}^1\text{H}) = 8$		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$
	(d,q)	${}^1J({}^1\text{H} - {}^{13}\text{C}) = 136$		
1,72	d,d	$J = 8$ $J = 1$		
1,07	t	${}^3J({}^1\text{H} - {}^1\text{H}) = 8$		^c
0,94	q	${}^3J({}^1\text{H} - {}^1\text{H}) = 8$		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$
	(d,q)	${}^1J({}^1\text{H} - {}^{13}\text{C}) = 131$		

^a EtCN ^b eine sinnvolle Basislinienkorrektur war nicht möglich

^c eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

5.2.4.2.3. Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit Me_3SiCN

0,11 g (0,3mmol) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 4 ml Propionitril gelöst. Die farblose Lösung wird mittels eines Ethanol-Trockeneisbades auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit $84\text{ }\mu\text{l}$ (67 mg; 0,7 mmol) Me_3SiCN versetzt. Dann wird weitere 13 Stunden in der Kälte gerührt, wobei sich eine farblose Suspension bildet. Es wird einen NMR-Probe entnommen und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Das Lösemittel wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ – $-20\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein farbloser Feststoff, der bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert wird.

Tab.5.75: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; $-78\text{ }^\circ\text{C}^a$

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-82,3	t	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 44$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 44$	2	c
-84,4	t	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 45$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 45$	2	c
-85,2	t	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 45$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 45$	5	c
-101,9	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 47$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 118$	10^b	c
-102,3	m	-	b	c
-102,7	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 46$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 117$	b	c
-158,2	dez (d, m)	$^3\text{J}(^1\text{H} - ^{19}\text{F}) = 7$ $^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{29}\text{Si}) = 273$	100	Me_3SiF
-172,6	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 44$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 118$	12^b	c
-173,2	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 44$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 116$	b	c
-173,5	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 43$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 115$	b	c

-175,4	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 46$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 118$	5	c
-177,8	m	-	2	c

^a EtCN; MT: -40 °C ^b die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

^c eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

Tab.5.76: ${}^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Daten des isolierten Feststoffs; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-48,3	s, br	-	11	c
-78,1	s	-	8	c
-88,1	d,d,t	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 54$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 43$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}) = 3$	67	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_a$
-90,5	d,d,t	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 54$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 36$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^1\text{H}) = 1$	7	c
-91,4	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 55$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 37$	102 ^b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_a$
-91,5	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 58$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 37$	b	c
-92,0	m	-	6	c
-102,0	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 87$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 31$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^1\text{H}) = 14$	11	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_a$
-106,1	d,d,m	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 55$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 132$	85 ^b	c
-106,3	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 55$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 132$	b	c
-106,3	d,d,t	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 54$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 132$ ${}^4J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}) = 15$	b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_b$
-107,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 58$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 129$	98	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_b$

-121,3	t,t	${}^4J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}) = 3$ ${}^4J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}) = 15$	70	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$
	(d,m)	${}^1J({}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - {}^{125}\text{Te}) = 462$		
-127,1	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 87$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 117$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^1\text{H}) = 4$	13	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_b$
-133,0	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 20$ ${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^1\text{H}) = 67$	1	<i>cis</i> -CHF=CFR
-155,1	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 20$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_c - {}^1\text{H}) = 16$	1	<i>cis</i> -CHF=CFR
-156,3	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 137$ ${}^2J({}^{19}\text{F}_b - {}^1\text{H}) = 70$	10	<i>trans</i> -CHF=CFR
-158,1	d,d,t	${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 37$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 132$ ${}^xJ({}^{19}\text{F}_c - {}^1\text{H}) = 3$	7	^c
-158,9	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 36$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 129$	112 ^b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$
-159,5	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 37$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 131$	^b	^c
	(d, m)	${}^2J({}^{19}\text{F}_c - {}^{125}\text{Te}) = 20$		
-177,5	d	${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 137$	5	<i>trans</i> -CHF=CFR
-180,1	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 43$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 114$	72	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_c$
	(d,d,d)	${}^2J({}^{19}\text{F}_c - {}^{125}\text{Te}) = 32$		
-181,5	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 40$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 114$	34 ^b	^c
-182,5	d,d	${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 40$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 113$	^b	^c
-205,1	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}) = 31$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 117$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_c - {}^1\text{H}) = 70$	8	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_c$

^a DMF-d₇ ^b die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

^c eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

Tab. 5.77: Massenspektrum des isolierten Feststoffs bei 40 °C [EI; 20 eV]

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
373	14	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3^+$
311	35	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}^+$
299	17	
292	100	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2^+$
230	12	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}^+$
211	40	TeC_2F_3^+
162	11	
161	16	TeCF^+
143	5	
130	56	Te^+
93	10	C_3F_3^+
77	20	
54	20	
52	7	$(\text{CN})_2^+$
27	16	

Tab. 5.78.: Massenspektrum des isolierten Feststoffs bei 120 °C [EI; 20 eV]

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
418	2	
344	4	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CN})_2^+$
318	5	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CN})^+$
311	46	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}^+$
299	14	
292	89	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2^+$
256	5	
249	20	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_2^+$
237	61	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(\text{CN})^+$
230	83	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}^+$
211	100	TeC_2F_3^+
181	6	
162	13	
161	37	TeCF^+
149	20	TeF^+
143	10	
130	93	Te^+
114	8	
93	15	C_3F_3^+
77	3	
54	4	
52	22	$(\text{CN})_2^+$
27	16	

5.2.4.2.4. Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_2F_3

0,06 g (0,5 mmol) AgF werden in 5 ml EtCN suspendiert. Nach 10 Minuten werden 0,10 g einer 85% igen Lösung von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3$ (entspricht 0,085 g (0,55 mmol) Silan) in Diethylether zugegeben und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich eine schwarz-braune Suspension, aus der leichtflüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt werden. Anschließend wird mittels eines Kühlbades ($\text{CO}_2/\text{Ethanol}$) auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und die Suspension mit 0,09 g (0,25 mmol) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ versetzt. Es wird 14 Stunden in der Kälte gerührt. In dieser Zeit bilden sich ein schwarz-brauner Feststoff und eine schwachgelbe Lösung. Von der Lösung wird eine NMR-Probe entnommen und der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich der Feststoff bis zu einem schwachen Grau entfärbt, während die Lösung ein intensiveres Gelb annimmt. Es wird eine weitere NMR-Probe entnommen.

Tab.5.79: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; 14 h; $-78\text{ }^\circ\text{C}^a$

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral ^b	Zuordnung
-81,3	t	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 44$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 44$		c
-82,6	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 40$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 44$		c
-83,1	t	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 45$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 45$		c
-83,3	t	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 44$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 44$		c
-83,3	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 43$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 90$		c
-86,5	t	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 46$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 46$		$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_a$
-87,9	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 24$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 71$		$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3 - \text{F}_a$
-96,7	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 41$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 117$		c
-99,9	t	$^4\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - ^{19}\text{F}_b) = 14$		$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{FCl}$

-100,6	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 38$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 118$ ${}^4J({}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - {}^{19}\text{F}_b) = 14$	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{FCl} - \text{F}_b$
-101,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 44$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 132$	^c
-103,8	d,d,t	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 48$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 118$ ${}^4J({}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - {}^{19}\text{F}_b) = 13$	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_b$
-115,9	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 71$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 118$	$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3 - \text{F}_b$
-124,5	t (d, t)	${}^4J({}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - {}^{19}\text{F}_b) = 13$ ${}^1J({}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - {}^{125}\text{Te}) = 364$	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_b$
-156,9	dez (d, m)	${}^3J({}^{19}\text{F} - {}^1\text{H}) = 7$ ${}^1J({}^{19}\text{F} - {}^{29}\text{Si}) = 274$	Me_3SiF
-171,5	d,d (d,m)	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 46$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 116$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_c - {}^{125}\text{Te}) = 109$	^c
-174,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 43$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 120$	^c
-175,3	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 44$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 118$	^c
-180,5	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 44$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 118$	^c
-198,5	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 25$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 114$	$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3 - \text{F}_c$

^a EtCN; MT: -40 °C ^b eine sinnvolle Basislinienkorrektur war nicht möglich

^c eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

Tab.5.80: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-33,1	br	-	8	$[\text{TeF}_5]^- \text{F}_{\text{ax}}$
-39,4	br	-	26	$[\text{TeF}_5]^- \text{F}_{\text{eq}}$
-63,9	s, br	-	100	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^-$
-85,0	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 45$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 48$	73	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_a$
-86,3	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 44$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 53$	37	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{X} - \text{F}_a$
-86,9	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 44$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 50$	2	^c
-89,4	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 39$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 53$	37	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_a$
-90,0	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 25$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 72$	66	$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3 - \text{F}_a$
-101,3	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 40$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 64$	20	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^- - \text{F}_a$
-102,1	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 86$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 32$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^1\text{H}) = 14$	11	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_a$
-105,5	d,d,t	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 48$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 115$ $^4\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - ^{19}\text{F}_b) = 14$	112 ^b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_b$
-106,2	d, d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 54$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 129$	^b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_b$
-107,9	d, d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 56$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 119$	35	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{X} - \text{F}_b$
-110,1	d, d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 65$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 115$	20	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{F}_4]^- - \text{F}_b$
-117,7	d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 73$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 115$	59	$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3 - \text{F}_b$
-122,6	t (d, t)	$^4\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - ^{19}\text{F}_b) = 15$ $^1\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - ^{125}\text{Te}) = 312$	84	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$
-127,5	d,d,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 87$	15	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_B$

		${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 113$		
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^1\text{H}) = 6$		
-158,3	dez	${}^3J({}^{19}\text{F} - {}^1\text{H}) = 7$	23	Me_3SiF
	(d, m)	${}^1J({}^{19}\text{F} - {}^{29}\text{Si}) = 274$		
-159,6	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 39$	39	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 129$		
-176,9	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 44$	39	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{X} - \text{F}_c$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 114$		
-178,4	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 40$	21	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_4]^- - \text{F}_b$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 113$		
	(d,m)	${}^2J({}^{19}\text{F}_c - {}^{125}\text{Te}) = 142$		
-179,9	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 44$	3	^c
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 116$		
-181,5	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 46$	74	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_c$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 115$		
	(d,m)	${}^2J({}^{19}\text{F}_c - {}^{125}\text{Te}) = 20$		
-199,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 25$	53	$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{F}_3 - \text{F}_c$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 115$		
	(d,d,d)	${}^2J({}^{19}\text{F}_c - {}^{29}\text{Si}) = 25$		
-206,2	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 32$	6	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_c$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 117$		
		${}^3J({}^{19}\text{F}_c - {}^1\text{H}) = 70$		

^a EtCN ^b die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

^c eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

5.2.4.3. Umsetzungen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ mit Silber(I)salzen5.2.4.3.1. Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$

0,10 g (0,2 mmol) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ werden in 5 ml Propionitril gelöst und die gelbe Lösung unter Rühren mit 0,04 g (0,2 mmol) $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ versetzt. Sofort fällt ein schwachgelber Niederschlag aus, und die Lösung wird (fast) farblos. Nach 10 Minuten wird eine NMR-Probe entnommen. Anschließend wird 14 Stunden gerührt und eine weitere NMR-Probe entnommen.

Tab.5.81: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; 10 min; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-60,2	d	$J = 17$	3	c
-72,2	m	-	1	c
-81,3	br	-	4	c
-84,1	t	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 41$ $^3J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 41$	92 ^b	c
-84,8	t	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 46$ $^3J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 46$	b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_a$
-89,3	d,d	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 54$ $^3J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 40$	6	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_a$
-96,3	d,d	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 36$ $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 115$	58	c
-105,4	d,d	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 49$ $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 124$	19 ^b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_b$
-106,1	d,d	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 53$ $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 130$	b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_b$
-122,7	s, br	-	16	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$
-151,6	s, br	-	100	$[\text{BF}_4]^-$
-152,9	br	-	36	$\text{BF}_3 \cdot \text{D}$
-154,6	br	-	9	$\text{BF}_3 \cdot \text{D}$
-159,6	d,d	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 39$ $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 130$	6	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$

-169,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 44$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 113$	54	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2 - \text{F}_c$
-181,5	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 46$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 118$	20	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_c$

^aEtCN ^b die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

^c eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

Tab.5.82: ¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; 14 h; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-60,3	d	$J = 19$	2	^c
-72,7	t	$J = 17$	1	^c
-81,5	br	-	4	^c
-84,2	t	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 37$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 37$	86 ^b	^c
-85,0	t	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 47$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 47$	^b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_a$
-89,5	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 53$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 38$	12	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_a$
-97,1	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 32$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 119$	55	^c
-101,3	br	-	12	^c
-105,6	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 46$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 117$	24 ^b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_b$
-106,3	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 53$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 130$	^b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_b$
-122,8	s, br (d)	- ${}^1J({}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - {}^{125}\text{Te}) = 309$	14	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$
-151,8	s, br	-	100	$[\text{BF}_4]^-$
-153,2	br	-	36	$\text{BF}_3 \cdot \text{D}$
-154,7	br	-	8	$\text{BF}_3 \cdot \text{D}$
-159,6	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 38$	11	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2 - \text{F}_c$

		${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 130$		
-169,9	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 47$	56	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2 - \text{F}_c$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 122$		
-173,7	br	-	6	
-181,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 44$	14	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_c$
		${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 118$		
-185,4	br	-	4	

^a EtCN ^b die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

^c eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen werden

5.2.4.3.2. Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ mit AgNO_3

In einem 30 ml Schlenkrohr werden 0,12 g (0,3 mmol) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ bei Raumtemperatur in 5 ml Propionitril gelöst und die gelbe Lösung anschließend mit 0,09 g (0,5 mmol) AgNO_3 versetzt, woraufhin schlagartig ein gelber flockiger Niederschlag ausfällt. Es wird noch 30 Minuten unter Lichtausschluss gerührt. Nach Absetzen des Feststoffs wird eine Probe der gelben Lösung entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Das restliche Reaktionsgemisch wird weitere 14 Stunden unter Lichtausschluss gerührt, ehe nochmals eine NMR-Probe entnommen wird.

Tab.5.83: ${}^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; 30 min; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
14,0	m	-	1	^c
13,1	d	$J = 7$	1	^c
-60,2	d	$J = 18$	3	^c
-72,5	t	$J = 17$	2	^c

-77,7	s	-	1	c
-83,5	t	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 46$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 46$	68	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}(\text{NO}_3) - \text{F}_a$
-84,9	t	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 46$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 46$	46	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_a$
-85,9	d	$J = 7$	3	
-87,3	t	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 47$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 47$	24	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{NO}_3)_2 - \text{F}_a$
-91,7	br	-	2	c
-92,1	br	-	2	c
-93,4	br	-	8	c
-97,3	m	-	4	c
-102,9	br	-	8	c
104,3	d,d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 46$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 118$ ${}^4J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_{\text{TeF}}) = 15$	69	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}(\text{NO}_3) - \text{F}_b$
-105,5	d,d,t	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 49$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 116$ ${}^4J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}) = 14$	66 ^b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_B$
-105,8	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 49$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 122$	b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{NO}_3)_2 - \text{F}_b$
-122,6	t (d,m)	${}^4J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}) = 14$ ${}^1J({}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - {}^{125}\text{Te}) = 306$	48	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$
-128,8	t	${}^4J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_{\text{TeF}}) = 15$	33	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}(\text{NO}_3)$
-179,7	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 44$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = \text{n.b.}$	100 ^b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{NO}_3)_2 - \text{F}_c$
-180,3	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 45$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 116$	b	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}(\text{NO}_3) - \text{F}_c$
-181,5	d,d	${}^2J({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 45$ ${}^3J({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 117$	45	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_C$

^a EtCN; RT ^b die Signale überlagern und werden gemeinsam integriert

^c eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen

Tab.5.84: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung; 14 h; RT^a

δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
14,0	d	$J = 4$	9	R^1COF
13,1	d	$J = 7$	11	R^2COF
-49,3	br	-	100	b
-60,2	d	$J = 18$	3	b
-71,3	s	-	2	b
-72,5	s	-	2	b
-73,1	s	-	3	b
-77,8	d	$J = 5$	9	b
-79,6	t	$J = 13$	7	b
-80,6	s	-	2	b
-83,2	t	${}^2\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 44$ ${}^3\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 44$	6	b
-84,5	s	-	3	b
-84,9	t	${}^2\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 46$ ${}^3\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 46$	64	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_a$
-85,5	s	-	3	b
-85,9	d	$J = 7$	10	b
-88,0	t	$J = 14$	9	b
-91,7	q	$J = 12$	15	b
-92,1	br	$J = 12$	23	b
-93,3	br	-	1	b
-93,7	s, br	-	13	b
-97,4	m	-	10	b
-98,3	br	-	2	b
-102,1	d,d,d	${}^2\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 87$ ${}^3\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_c) = 32$ ${}^3\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^1\text{H}) = 14$	2	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_a$
-103,9	m	-	5	b
105,2	d,d,d	${}^2\text{J}({}^{19}\text{F}_a - {}^{19}\text{F}_b) = 48$ ${}^3\text{J}({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_c) = 118$ ${}^4\text{J}({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_{\text{TeF}}) = 11$	63	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_b$
-122,7	t	${}^4\text{J}({}^{19}\text{F}_b - {}^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2}) = 13$	48	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$

	(d,m)	$^1J(^{19}\text{F}_{\text{TeF}_2} - ^{125}\text{Te}) = 315$		
-127,5	d,d,d	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_b) = 87$ $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 117$ $^3J(^{19}\text{F}_a - ^1\text{H}) = 7$	4	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_b$
-128,5	br	-	2	b
-162,0	d	$J = 44$	5	b
-180,3	d,d	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 41$ $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 113$	6	b
-181,6	d,d	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 46$ $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 115$	60	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2 - \text{F}_c$
	(d,d,d)	$^1J(^{19}\text{F}_c - ^{125}\text{Te}) = 20$		
-206,2	d,d,d	$^2J(^{19}\text{F}_a - ^{19}\text{F}_c) = 32$ $^3J(^{19}\text{F}_b - ^{19}\text{F}_c) = 117$ $^3J(^{19}\text{F}_c - ^1\text{H}) = 71$	2	$\text{C}_2\text{F}_3\text{H} - \text{F}_c$

^a EtCN ^b eine eindeutige Zuordnung kann nicht vorgenommen

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Themengebiete: Zum einen sollten die Darstellungsmöglichkeiten heteroleptischer Tetrakis(perfluororgano)tellur(IV)-Verbindungen mit Trifluormethyl- und Pentafluorphenyl-Liganden untersucht werden, zum anderen sollten die bislang in der Literatur nicht beschriebenen Trifluorvinyltellur-Verbindungen synthetisiert und untersucht werden.

Die Darstellung der heteroleptischen Verbindung $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ gelingt durch Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit zwei Äquivalenten AgC_6F_5 in Propionitril bei tiefer Temperatur. Die Verbindung besitzt eine für Tellurverbindungen ungewöhnliche Molekülstruktur, in der das Tellur mit den vier Perfluororgano-Liganden eine quadratische Pyramide bildet. Durch quantenmechanische Rechnungen kann gezeigt werden, dass diese Molekülstruktur nicht nur auf den festen Zustand beschränkt und durch Packungseffekte bedingt ist, sondern auch in der Gasphase vorliegt und ihre Ursache somit in der elektronischen Struktur der Verbindung zu suchen ist.

In Lösung hingegen besitzt $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ keine starre Molekülstruktur, sondern liegt in Form von zwei Isomeren vor, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Beide Isomere besitzen wahrscheinlich eine Ψ -trigonal-bipyramidale Molekülstruktur. In dem thermodynamisch begünstigten Isomer besetzen die Trifluormethylgruppen die axialen Positionen, und die Pentafluorphenylgruppen und das freie Elektronenpaar nehmen die äquatorialen Positionen ein. Bei dem zweiten Isomer nehmen hingegen die Pentafluorphenylgruppen die axialen Positionen ein und die Trifluormethylgruppen und das freie Elektronenpaar die äquatorialen. Durch temperatur- und lösemittelabhängige NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie ^{19}F -EXSY-NMR-Spektren kann ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren nachgewiesen werden. Ferner werden Hinweise auf einen intermolekularen Ligandenaustausch zwischen den beiden Isomeren gefunden, die jedoch nicht so eindeutig sind, dass ein intramolekularer Prozess ausgeschlossen werden kann.

In Lösung dismutiert $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, weshalb in den ^{19}F -NMR-Spektren sowohl der Reaktionslösung als auch der gelösten Reinsubstanz mehrere Tetrakis(perfluororgano)tellur-Verbindungen nachweisbar sind. Es werden alle statistisch möglichen Verbindungen $\text{Te}(\text{CF}_3)_n(\text{C}_6\text{F}_5)_{4-n}$ ($n = 0 - 4$) gebildet. Die bislang unbekanntes Tetrakis(perfluororgano)tellur(IV)-Verbindungen $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$ und $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ können hierbei eindeutig ^{19}F -

und ^{125}Te -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$ und $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ besitzen in Lösung die nach dem VSEPR-Modell für AB_4E -Systeme zu erwartende Ψ -trigonal-bipyramidale Molekülstruktur mit NMR-spektroskopisch klar unterscheidbaren axialen und äquatorialen Liganden.

$\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ reagiert ferner unter Bildung von R_fH ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5$) und Tellur(II)-Verbindungen mit den verwendeten Lösemitteln. In den meisten Fällen wird hierbei bevorzugt $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ gebildet. In Ethern reagiert die Verbindung jedoch bevorzugt unter CF_3H -Entwicklung. Die Ursache für dieses abweichende Verhalten konnte nicht ergründet werden. In nukleophilen Substitutionsreaktionen mit HgCl_2 und Me_3SiCl werden ausschließlich die Pentafluorphenyl-Liganden übertragen. Bei der Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit elementarem Quecksilber wird die erwartete Reduktion von Tellur(IV)- zu Tellur(II)-Verbindungen und Oxidation des Quecksilbers in die Oxidationsstufe +II beobachtet. Es zeigt sich jedoch keinerlei Selektivität bezüglich der oxidativen Übertragung der Perfluororgano-Liganden.

Die Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AgC_6F_5 in den molaren Verhältnissen 1:1 und 1:3 führen zur Bildung von Tris(perfluororgano)tellur(IV)-Verbindungen. Wahrscheinlich handelt es sich bei den Verbindungen um $\text{Te}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ und $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$. NMR-spektroskopisch können keine Hinweise für die Entstehung von $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cl}$ gefunden werden. Mit Ausnahme des $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$ werden Tetrakis(perfluororgano)tellur-Verbindungen nur in den Reaktionen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit drei Äquivalenten AgC_6F_5 nachgewiesen, und dies auch nur in untergeordnetem Maße. Während diese Produkte für die Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit einem Äquivalent AgC_6F_5 zu erwarten sind, ist ihre Bildung im Falle der Umsetzungen mit drei Äquivalenten AgC_6F_5 überraschend und legt einen komplexen Reaktionsverlauf nahe.

Aus CDCl_3 können Kristalle der Verbindung $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}$, bei der es sich wahrscheinlich um ein Abbauprodukt von $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$ handelt, erhalten und die Kristallstruktur bestimmt werden. Tellur wird hierin, bedingt durch starke intermolekulare Te-F-Bindungen, Ψ -oktaedrisch koordiniert. Die Kristallstruktur wird durch Tetramere aufgebaut, zwischen denen nur schwache Wechselwirkungen bestehen. Es wird hier der Übergang von einem reinen Molekülgitter zu einer eher polymeren Festkörperstruktur beobachtet, weshalb die Verbindung treffender als $[\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-F})]_4$ zu bezeichnen ist.

Weitere Untersuchungen auf dem Gebiet heteroleptischer Tetrakis(perfluororgano)tellur(IV)-Verbindungen sind wünschenswert, da $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ die einzige bislang bekannte Verbindung dieser Art ist und über ungewöhnliche Eigenschaften verfügt. Insbesondere die in Lösung ablaufenden Prozesse sollten eingehender untersucht werden, um einen Einblick in die Reaktionsmechanismen zu erhalten. Reizvoll wäre auch eine Isolierung der bisher nur NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Verbindungen $\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$ und $\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Ferner wäre auch die mögliche Darstellung heteroleptischer Tetrakis(perfluororgano)tellur(IV)-Verbindungen mit Pentafluorphenyl- und längerkettigen Perfluoralkylresten zu prüfen, da die Pentafluorphenylgruppe auch in diesen Verbindungen einen stabilisierenden Einfluss besitzen sollte. Dadurch erscheint eine erfolgreiche Synthese und Isolierung wahrscheinlicher als bei den homoleptischen Derivaten.

Untersuchungen über die Eigenschaften von Trifluorvinyltellur-Verbindungen zeigen, dass Trifluorvinyltellur-Verbindungen in ihren Eigenschaften und ihrer Reaktionsweise den Perfluoralkytellur-, insbesondere den Trifluormethyltellur-Verbindungen, ähneln. So kann $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ wie auch $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ nicht von Lösemitteln mit guten Donoreigenschaften getrennt werden und ist z.B. in Propionitril unempfindlich gegen eine Oxidation durch Luftsauerstoff.

Die Bis(trifluorvinyl)tellur-Dihalogenide $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) sind entsprechend den bereits bekannten Synthesemethoden von Perfluororganotellur-Verbindungen darstellbar, wobei das Dichlorid deutlich beständiger ist als das Difluorid oder Dibromid. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen eine Lösemittelabhängigkeit der chemischen Verschiebungen und $^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}$ -Kopplungskonstanten, wie sie auch für Bis(perfluoralkyl)tellur-Verbindungen beschrieben sind. Von allen drei Verbindungen konnten die Kristallstrukturen bestimmt werden. Im Falle des Difluorids und des Dibromids wird hierbei die Fehlordnung einzelner oder aller Trifluorvinylgruppen beobachtet. $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ besitzen auch im Feststoff eine Ψ -trigonal-bipyramidale Molekülstruktur. Durch sekundäre intermolekulare Tellur-Halogen-Kontakte erfolgt die Verknüpfung der einzelnen Moleküle. Während im Dichlorid, wie bei Diorganotellur-Dihalogeniden oft zu beobachten, unendliche Ketten gebildet werden, werden im Difluorid ringförmige Strukturen aus vier bzw. sechs Molekülen aufgebaut, die miteinander verbunden sind. $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ bildet hingegen Tetramere, wie sie von den $\alpha - \delta$ -Formen des TeI_4 bekannt sind. Hierbei wird Tellur durch intermolekulare Te-Br-Kontakte verzerrt oktaedrisch umgeben, weshalb von einem sterisch nur wenig aktiven Elektronenpaar ausgegangen werden kann. Inter- und intramolekulare Tellur-Halogen-

Abstände sind in allen Verbindungen vergleichbar mit denen anderer Bis(perfluororano)tellur-Dihalogenide.

Umsetzungen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit elementarem Iod führen nicht zur Bildung von Tellur(IV)-Verbindungen. Eine merkliche Reaktion wird erst nach mehrstündigem Erhitzen der Reaktionslösung zum Rückfluss erreicht, dann allerdings unter Bildung von $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$ und einer unbekanntes Trifluorvinyltellur(II)-Verbindung, bei der es sich wahrscheinlich um $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{I}$ handelt. Bei den Umsetzungen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ mit elementarem Iod in Gegenwart von Silbersalzen wird eine Oxidation des Tellurs in die Oxidationsstufe +IV beobachtet. Bei den Reaktionen mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ als Silbersalz wird nur ein sehr geringer Umsatz der Reaktionspartner beobachtet. Es lassen sich jedoch ^{19}F -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch Hinweise finden, die zumindest die intermediäre Bildung einer Trifluorvinyltellur(IV)-Iodverbindung vermuten lassen. Bei Verwendung von AgNO_3 wird ein erheblich höherer Umsatz der Reaktionspartner erreicht. ^{19}F -NMR-spektroskopisch wird anfangs die Bildung mehrerer Trifluorvinyltellur(IV)-Verbindungen nachgewiesen, von denen lediglich $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ eindeutig identifiziert werden kann. Die Verbindungen zersetzen sich im Laufe weniger Stunden und in den ^{19}F -NMR-Spektren wird $[\text{TeF}_5]^-$ nachgewiesen. Bei der Reaktion wird also, nach einem bislang unbekanntes Mechanismus, die Trifluorvinylgruppe angegriffen.

Bei den Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der Bis(trifluorvinyl)tellur-Dihalogenide wird festgestellt, dass $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$ analog der Darstellung des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$ durch Reaktion von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit Trifluoressigsäureanhydrid zugänglich ist. Durch Sublimation können zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$ besitzt auch in der festen Phase eine Ψ -trigonal-bipyramidale Molekülstruktur. Die Trifluorvinylgruppen und das freie Elektronenpaar besetzen hierbei die äquatorialen Positionen, während die Trifluoracetatgruppen axiale Positionen einnehmen. Über die Trifluoracetatgruppe ist jedes Molekül in der Art verknüpft, dass sich unendliche Ketten entlang der c-Achse bilden.

In den Reaktionen der Bis(trifluorvinyl)tellur-Dihalogenide mit Nucleophilen zeigt sich, dass das Tellur elektrophiler ist als der β -Kohlenstoff der Trifluorvinylgruppe. Bei tiefer Temperatur wird ausschließlich eine Reaktion am Tellur beobachtet, während bei Raumtemperatur die Trifluorvinylgruppe in den meisten Fällen unter Polymerisation angegriffen wird. Die Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ mit CsF führt bei Tieftemperatur vermutlich erst zur Bildung des Anions $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_3]^-$, welches anschließend zu $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{F}_2]^-$ und $[\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_4\text{F}]^-$ dismutiert. Bei Erwärmung auf Raumtemperatur ist lediglich

[Te(C₂F₃)F₄], in Analogie zu entsprechenden Umsetzungen von Te(CF₃)₂F₂ und Te(C₂F₅)₂F₂ mit Fluoriden, beständig. Darüber hinaus wird eine Polymerisation von Trifluorvinylgruppen und die Bildung von Te(C₂F₃)₂ detektiert. Die Polymerisation der Trifluorvinylgruppen scheint hierbei nicht nur temperatur- sondern auch konzentrationsabhängig zu sein, da in konzentrierteren Reaktionslösungen schon bei tiefer Temperatur eine Polymerisation zu beobachten ist. Die Reaktion von Te(C₂F₃)₂F₂ mit KCN verläuft ähnlich; auch hier wird bei -40 °C, in Folge ablaufender Dismutierungen, die Bildung mehrerer Te(IV)-Verbindungen detektiert, von denen allerdings nur [Te(C₂F₃)F₄] eindeutig identifiziert werden kann. Bei Erwärmung auf Raumtemperatur kommt es auch in diesem Fall zu einer Polymerisation von Trifluorvinylgruppen und zur Reduktion von Tellur(IV)- zu Tellur(II)-Verbindungen. Außerdem werden zwei bislang unbekannte Difluorvinylverbindungen nachgewiesen, bei denen es sich wahrscheinlich um *cis*- und *trans*-CHF=CFCN handelt. Diese Zuordnung ist nicht zweifelsfrei belegbar, da der eindeutige Nachweis der Cyanogruppen in diesen Molekülen nicht gelingt. Bei den Umsetzungen von Te(C₂F₃)₂F₂ mit Me₃SiCN werden massenspektrometrisch Hinweise für die Bildung des Te(C₂F₃)₂(CN)₂ gefunden. Allerdings scheinen auch bei diesen Reaktionen Dismutierungen eine Rolle zu spielen, da im EI-Massenspektrum auch das Fragment [Te(C₂F₃)₃]⁺ detektiert wird.

Die Reaktion von Te(C₂F₃)₂Cl₂ mit zwei Äquivalenten AgC₂F₃ führt anders als bei den entsprechenden Pentafluorphenylderivaten, nicht zu Tetrakis(trifluorvinyl)tellur. Stattdessen wird in der Reaktionslösung Te(C₂F₃)₂F₂ nachgewiesen. Wahrscheinlich ist auch hierfür eine Polymerisation der Trifluorvinylgruppe, in deren Folge Fluorid freigesetzt wird, ursächlich.

Umsetzungen von Te(C₂F₃)₂Br₂ mit Silbersalzen zeigen, dass sowohl die Bildung des Kations [Te(C₂F₃)₂Br]⁺ als auch ein Ligandenaustausch über diese Route prinzipiell möglich sind. Die Reaktion von Te(C₂F₃)₂Br₂ mit Ag[BF₄] läuft vermutlich intermediär über ein solches Kation, welches allerdings mit [BF₄]⁻ erst zu Te(C₂F₃)₂BrF und schließlich zu Te(C₂F₃)₂F₂ reagiert. Die durchgeführten Ligandenaustauschreaktionen an Te(C₂F₃)₂Br₂ durch Umsetzungen mit Silbernitrat führen erst zur Bildung mehrerer Trifluorvinyltellur(IV)-Verbindungen, wobei es sich bei einer Verbindung um Te(C₂F₃)₂(NO₃)₂ handeln könnte. Bei längerer Reaktionszeit wird allerdings ein Abbau der Trifluorvinylgruppe, wie er auch in den Reaktionen von Te(C₂F₃)₂ mit elementarem Iod in Gegenwart von Silbernitrat eintritt, beobachtet.

Umsetzungen von TeCl₄ mit AgC₂F₃ und LiC₂F₃ führen immer zur Bildung von Produktgemischen. Die Reaktionen von TeCl₄ mit AgC₂F₃ in den molaren Verhältnissen 1:1, 1:2 und 1:3 führen immer zur Bildung der Verbindungen Te(C₂F₃)Cl₃, Te(C₂F₃)₂Cl₂ und

$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_3\text{Cl}$, die bislang nicht getrennt werden konnten. In den Ansätzen im molaren Verhältnis 1:3 werden NMR-spektroskopisch Phänomene beobachtet, die auf ablaufende Austauschprozesse hindeuten. Umsetzungen von TeCl_4 mit AgC_2F_3 im molaren Verhältnis 1:4 führen nicht zur Bildung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_4$. Stattdessen wird oftmals eine weitgehende Reduktion der Tellur(IV)-Verbindungen zu $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ oder auch die Bildung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ nachgewiesen. Auch hier scheint eine Polymerisation der Trifluorvinylgruppen wahrscheinlich, in deren Verlauf Fluorid freigesetzt wird.

Reaktionen von TeCl_4 mit LiC_2F_3 führen zur Bildung von Tellur(IV)- und Tellur(II)-Verbindungen mit Trifluorvinyl- und *n*-Butylgruppen. Die *n*-Butylgruppen stammen hierbei von nicht umgesetztem *n*-BuLi, welches bei der Darstellung des LiC_2F_3 aus 1,1,1,2-Tetrafluorethan verwendet wird.

Die Umsetzungen von TeCl_4 mit AgC_2F_3 und LiC_2F_3 eignen sich aufgrund der nachgewiesenen Produktvielfalt nicht zur Darstellung von Trifluorvinyltellur(IV)-Verbindungen.

In Umsetzungen von LiC_2F_3 mit elementarem Tellur in Diethylether wird nicht wie erwartet das Tellurat $\text{Li}[\text{TeC}_2\text{F}_3]$, sondern die Tellur(II)-Derivate $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$, $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)(n\text{-Bu})$ und $\text{Te}(n\text{-Bu})_2$, gebildet. Die *n*-Butylgruppen stammen hier, wie bei der Reaktion von TeCl_4 mit LiC_2F_3 von nicht umgesetztem *n*-BuLi, welches bei der Darstellung des LiC_2F_3 aus 1,1,1,2-Tetrafluorethan verwendet wird. Wahrscheinlich werden intermediär Tellurate des Typs $\text{Li}[\text{TeR}]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{F}_3, n\text{-Bu}$) gebildet, welche disproportionieren und so zur Bildung von Tellur(II)-Verbindungen und Li_2Te führen. Li_2Te kann, neben $\text{Te}(n\text{-Bu})_2$, bei der Reaktion von *n*-BuLi mit elementarem Tellur in Diethylether eindeutig als Reaktionsprodukt identifiziert werden. Diese Reaktionsweise ist in der Literatur bislang nicht beschrieben und könnte sich als allgemeines Darstellungsverfahren für Tellur(II)-Verbindungen herausstellen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erste Untersuchungen auf dem Gebiet der Trifluorvinyltellur-Verbindungen durchgeführt. Hierbei zeigen sich Parallelen zur Chemie anderer Perfluoralkyltellur-Verbindungen, insbesondere der Trifluormethyltellur-Verbindungen. Allerdings ergeben sich auch Unterschiede im Reaktionsverhalten. Dies ist bedingt durch Übertragungsreagenzien wie LiC_2F_3 , die in der Chemie von Trifluormethylgruppen keinerlei Entsprechung besitzen, und der Eigenschaft der Trifluorvinylgruppe mit Nukleophilen zu reagieren. In zukünftigen Arbeiten müssten die Eigenschaften von Trifluorvinylverbindungen eingehender untersucht werden, besonders die

in den Umsetzungen der Bis(trifluorvinyl)tellur-Dihalogenide und den Umsetzungen von TeCl_4 mit AgC_2F_3 und LiC_2F_3 beobachteten Phänomenen, die bislang nicht alle nachvollziehbar sind. Vor allen Dingen aber muss ein Zugang zur Darstellung größerer Mengen der Edukte ($\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ bzw. $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)\text{X}_2$) gefunden werden. Der in dieser Arbeit beschrittene Weg zur Synthese von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$ und seiner Dihalogenide, liefert zwar letztere in hoher Reinheit, das Verfahren eignet sich aber nur zur Darstellung kleiner Mengen. Um die Chemie der Trifluorvinyltellur-Verbindungen eingehender und systematisch zu untersuchen, muss daher ein neues Darstellungsverfahren entwickelt werden.

Vielleicht eignet sich die in dieser Arbeit gefundene Methode der Umsetzung von LiC_2F_3 mit elementarem Tellur zur Darstellung präparativ nutzbarer Mengen $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2$. Hierzu müssen allerdings die Reaktionsbedingungen besser kontrolliert werden. Falls dies gelingt stände ein einfacher und kostengünstiger Zugang zu Trifluorvinyltellur-Verbindungen zur Verfügung. Außerdem ist zu prüfen, ob sich die Methode der Umsetzung von Organolithium-Verbindungen mit elementarem Tellur als allgemeines Darstellungsverfahren für Diorganotellur(II)-Verbindungen eignet.

7. Literaturverzeichnis

- [1] F. Wöhler, *Liebigs Ann. Chem.* **35** (1840) 111.
- [2] A. A. Banks, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine und V. Kerrigan, *J. Chem. Soc.* (1948) 2188.
- [3] H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* (1949) 2953.
- [4] G. A. R. Brandt, H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* (1952) 2198.
- [5] R. N. Haszeldine und B. O. West, *J. Chem. Soc.* (1956) 3631.
- [6] F. Bennet, H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* (1953) 1565.
- [7] G. A. R. Brandt, H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* (1952) 2552.
- [8] J. W. Dale, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine und J. H. Moss, *J. Chem. Soc.* (1957) 3708.
- [9] J. W. Dale, H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* (1958) 2939.
- [10] H. C. Clark und C. J. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 898.
- [11] L. J. Krause und J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2995.
- [12] D. Naumann, W. Strauß und W. Tyrra, *J. Organomet. Chem.* **407** (1991) 1
- [13] D. Naumann, W. Tyrra und B. Kock, *J. Fluorine Chem.* **67** (1994) 91.
- [14] Y. Kobayashi und I. Kudamaki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1980) 661.
- [15] D. J. Burton und Z.-Y. Yang, *Tetrahedron* **48** (1992) 189.
- [16] W. Tyrra, *J. Fluorine Chem.* **112** (2001) 149.
- [17] I. Ruppert, K. Schlich W. Volbach, *Tetrahedron Letters* **25** (1984) 2195.
- [18] G. K. S. Prakash, R. Krishnamurti und G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 393.
- [19] G. K. S. Prakash und A. K. Yudin, *Chem. Rev.* **97** (1997) 757.
- [20] G. G. Furin, *Russ. J. Org. Chem.* **33** (1997) 1203.
- [21] R. P. Singh und J. M. Shreeve, *Tetrahedron* **56** (2000) 761.
- [22] T. N. Bell, B. J. Pullmann und B.O. West, *Austr. J. Chem.* **16** (1963) 722.
- [23] M. L. Denniston und D. R. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37** (1975) 1871.
- [24] R. J. Lagow, L. L. Gerchman, R. A. Jacob und J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 518.
- [25] T. J. Juhlke, R. W. Braun, T. R. Bierschenk und R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3229.
- [26] M Schmeisser, R. Walter und D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **464** (1980) 233.

- [27] H. L. Paige und J. Passmore, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9** (1973) 277.
- [28] C. D. Desjardins, C. Lau und J. Passmore, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10** (1974) 151.
- [29] C. D. Desjardins, H. L. Paige, J. Passmore und P. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Tans.* **1** (1975) 488.
- [30] S. Herberg und D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **492** (1982) 95.
- [31] D. Naumann und S. Herberg, *J. Fluorine Chem.* **19** (1982) 205.
- [32] S. Herberg und D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **494** (1982) 151.
- [33] S. Gockel, A. Haas, V. Probst, R. Boese und I. Müller, *J. Fluorine Chem.* **102** (2000) 301.
- [34] J. Beck, A. Haas, W. Herrendorf und H. Heuduk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 4463.
- [35] G. Wittig und H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* **577** (1952) 39.
- [36] R. W. Gedrige Jr., D. C. Harris, K. T. Higa und R. A. Nissan, *Organometallics* **8** (1989) 2817.
- [37] R. W. Gedrige Jr., K. T. Higa und R. A. Nissan, *Organometallics* **10** (1991) 286.
- [38] L. Ahmed und J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 7411.
- [39] K.-y. Akiba, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **136 – 138** (1998) 239.
- [40] M. Minoura, T. Sagami, K.-y. Akiba, C. Modrakowski, A. Sudau, K. Seppelt und S. Wallenhauer, *Angew. Chem.* **108** (1996) 2827.
- [41] D. Naumann und B. Wilkes, *J. Fluorine Chem.* **27** (1985) 115.
- [42] D. Naumann, H. Butler, J. Fischer, J. Hanke, J. Mogias und B. Wilkes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **608** (1992) 69.
- [43] N. V. Kirij, Bericht zum Wissenschaftleraustausch mit der Ukraine, 436 UKR 113/26/16-3 (2003).
- [44] A. von Foullon, Diplomarbeit, Universität zu Köln (2005).
- [45] S. C. Cohen, M. L. N. Reddy und A. G. Massey, *J. Organometal. Chem.* **11** (1968) 563.
- [46] D. Naumann, W. Tyrra, R. Herrmann, I. Pantenburg und M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 833.
- [47] R. Kasemann, C. Lichenheim, G. Nowicki und D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995) 213.
- [48] T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, K. Polborn und O. P. Ruscitti, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 5169.
- [49] G. B. Deacon und J. C. Parrot, *J. Organomet. Chem.* **22** (1970) 287.

- [50] W. R. McWhinnie und M. G. Patel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972** 199.
- [51] J. D. Park, R. J. Seffl und J. R. Lacher, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 59.
- [52] R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* (1952) 4259.
- [53] H. D. Kaesz, S. L. Stafford und F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 6336.
- [54] a) R. N. Sterlin, R. D. Yatsenko, L. N. Pinkina und I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk* (1960) 1191; (aus 54 b)
b) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente, Bd. 24 (Teil 3), Springer Verlag, Heidelberg (1975).
- [55] a) R. N. Sterlin, S. S. Dubov, L. Vei-Gan, L. P. Vakhomchik und I. L. Knunyants, *Zh. Vses. Khim. Obshchestva im. D. I. Mandeleeva* **6** (1961) 110; (aus 55 b)
b) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente, Bd. 25 (Teil 4), Springer Verlag, Heidelberg (1975).
- [56] A. K. Brisdon und K. K. Banger, *J. Fluorine Chem.* **100** (1999) 35 und dort zitierte Literatur.
- [57] J. Burdon, P. L. Coe und I. B. Haslock, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1996) 49.
- [58] K. K. Banger, A. K. Brisdon und A. Gupta, *Chem. Comm.* (1997) 139.
- [59] K. K. Banger, R. P. Banham, A. K. Brisdon, W. I. Cross, G. Damant, S. Pearson, R. G. Pritchard und A. Sousa-Pedrares, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 427.
- [60] K. K. Banger, A. K. Brisdon, P. T. Brain, S. Parsons, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, B. A. Smart und M. Bühl, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 5894.
- [61] N. Y. Adonin, V. Bardin, und H.-J. Frohn, *Organometallics* **23** (2004) 535.
- [62] W. Tyrra und D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **125** (2004) 823.
- [63] W. Tyrra, N. V. Kirij, D. Naumann und Y. L. Yagupolskii, 15th European Symposium on Fluorine Chemistry, *Organometallics* P118 (2007).
- [64] H.-J. Frohn und V. V. Bardin, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1999) 919.
- [65] D. Naumann, W. Tyrra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1989) 47.
- [66] H. J. Frohn, S. Jakobs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1989) 625.
- [67] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **11** (1957) 339.]
- [68] H. Weigand und D. Naumann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [69] C. Hantsch, A. Leo und R. W. Taft, *Chem. Rev.* **91** (1991) 165.

- [70] N. Maggiorosa, W. Tyrra, D. Naumann, N. V. Kirij und Y. L. Yagupolskii, *Angew. Chem., Int. Ed.* **38** (1999) 2252.
- [71] N. V. Kirij, Y. L. Yagupolskii, N. Maggiorosa, W. Tyrra und D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **112** (2001) 213.
- [72] J. Mehrabani, Dissertation, Universität zu Köln (2004).
- [73] D. Naumann, W. Tyrra, H. T. M. Fischer und S. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **633** (2007) 527.
- [74] A. J. Blake, C. R. Pulham, T. M. Greene, A. J. Downs, A. Haaland, H. P. Verne, H. V. Volden, C. J. Marsden und B. A. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 6043.
- [75] C. S. Smith, J.-S. Lee, D. D. Titus und R. F. Ziolo, *Organometallics* **1** (1982) 350.
- [76] T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr und I. Schwab, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **633** (2007) 40.
- [77] M. Minoura, T. Mukuda, T. Sagami und K. Akiba, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 10852.
- [78] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.
- [79] H. Preut, B. Wilkes und D. Naumann, *Acta Cryst.* **C46** (1990) 1113.
- [80] N. V. Kirij, Y. L. Yagupolskii, W. Tyrra, I. Pantenburg und D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **633** (2007) 943.
- [81] T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, K. Polborn und O. P. Ruscitti, *J. Fluorine Chem.* **112** (2001) 207.
- [82] A. L. Beauchamp, M. J. Bennett und F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6675.
- [83] C. Brabant, B. Blanck und A. I. Beauchamp, *J. Organomet. Chem.* **82** (1974) 231.
- [84] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomarsi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Moroluma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Lui, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara,

- C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S.Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).
- [85] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie – Eine Einführung, 2. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1982).
- [86] D. J. Adams, J. H. Clark, L. B. Hansen, V. C. Sanders und S. J. Tavener, *J. Fluorine Chem.* **92** (1998) 123.
- [87] W. Tyrra, persönliche Mitteilung.
- [88] W. Dukat, Dissertation, Universität Dortmund (1986).
- [89] W. Krebber, Dissertation, Universität zu Köln (2002).
- [90] Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$:
T. Roesberg und D. Naumann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [91] Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Br}_2$:
T. Roesberg und D. Naumann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [92] J. Armini, R. J. Batchelor, C. H. W. Jones, F. W. B. Einstein und R. D. Sharma, *Can. J. Chem.* **65** (1987) 2643.
- [93] Hendrik T. M. Fischer, Dissertation, Universität zu Köln (2007).
- [94] R.J. Morris und K. C. Moss, *J. Fluorine Chem.* **13** (1979) 551.
- [95] R. Kniep, L. Korte, R. Kryshi und W. Poll, *Angew. Chem.* **96** (1984) 351.
- [96] C. Lau, J. Passmore, E. K. Richardson, T. K. Widden und P. S. White, *Can. J. Chem.* **63** (1985) 2273.
- [97] Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}$:
T. Roesberg und D. Naumann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [98] D. D. Titus, J.-S. Lee und R. F. Ziolo, *J. Organomet. Chem.* **120** (1976) 381.
- [99] R. W. Harris, *J. Mol. Spectr.* **10** (1963) 309.
- [100] D. Naumann und G. Klein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **550** (1987) 162.
- [101] H. Pohl, Dissertation, Universität zu Köln (2002).
- [102] W. Tyrra und M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 1841.
- [103] S. Aboulkacem, Dissertation, Universität zu Köln (2006).
- [104] T. D. Coyle, S. L. Stafford und F. G. A. Stone, *Spectrochimica Acta* **17** (1961) 968.
- [105] H.-G. Horn, R. Köntges und F. Kolkmann; *Z. Naturforsch.* **33b** (1978) 1422.
- [106] N. Y. Adonin, V. Bardin, U. Flörke und H.-J. Frohn, *Organometallics* **23** (2004) 172.

- [107] W. Tyrra, persönliche Mitteilung.
- [108] W. Tyrra, N. V. Kirij, Y. L. Yagupolskii, *J. Fluorine Chem.* **125** (2004) 1437.
- [109] W. Tyrra, D. Naumann, S. Buslei, S. Kremer, I. Pantenburg und H. Scherer, *Dalton Trans.* (2007) 1829.
- [110] G. Zeni, H. B. Formiga und J. V. Cormasseto, *Tetrahedron Letters* **41** (2000) 1311.
- [111] R. U. Kriss, D. W. Brown, K. T. Higa und R. W. Gedrige jr., *Organometallics* **10** (1991) 3589.
- [112] L. Engmann und M. P. Cava, *Synth. Comm.* **12** (1982) 163.
- [113] C. Köllemann, D. Obendorf und F. Sladky, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **38** (1988) 69.
- [114] R. W. Gedridge, K. T. Higa und R. A. Nissan, *Magn. Reson. Chem.* **33** (1995) 441.
- [115] H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1984).
- [116] H.-G. Horn und F. Kolkman, *Z. Naturforsch.* **33b** (1978) 1427.
- [117] A. Streitwieser, C. H. Heathcock und E. M. Kosower, *Organische Chemie*, 2. Auflage, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim (1994).
- [118] D. Naumann, L. Ehmans, K.-F. Tebbe und W. Crump, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619** (1993) 1269.
- [119] R. Kniep und H. J. Beister, *Z. Naturforsch.* **43 b** (1988) 966.
- [120] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533.
- [121] M. P. Balfe, C. A. Chaplin und H. Philips, *J. Chem. Soc.* (1938) 341.
- [122] M. R. Detty, A. E. Friedmann und M. McMillan, *Organometallics* **14** (1995) 1442.
- [123] J. S. Hartmann und G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 940.
- [124] W. G. Bottjer und H. M. Haendler, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 913.
- [125] H. Schumann und M. Magerstädt, *J. Organomet. Chem.* **232** (1982) 147.
- [126] S. Herberg und D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **494** (1982) 159.
- [127] N. W. Alcock, W. D. Harrison und C. Howes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1709.
- [128] G. A. Stergioudis, S. C. Kokkou, A. P. Bozopoulos und P. J. Rentzepris, *Acta Cryst.* **C40** (1984) 877.
- [129] R. D. Chambers, *Fluorine in Organic Chemistry*, J. Wiley and Sons, Inc. (1973).
- [130] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH und Co. KGaA, Weinheim (1994).

-
- [131] H. Schmidt, Dissertation, Universität zu Köln (2007).
- [132] D. Hass, H. Holfter und U. Schröder, *J. Fluorine Chem.* **69** (1994) 89.
- [133] F. Gall, Dissertation, Universität Dortmund (1989).
- [134] A. E. Bayliff und R.D. Chambers, *J. Chem Soc., Perkin Trans. I* (1988) 201.
- [135] S. Berger, S. Braun und H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 4, ¹⁹F-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1994.
- [136] D. Lentz und M. Szwak, *Angew. Chem.* **117** (2005) 5207.
- [137] D. Naumann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [138] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego und D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford (1980).
- [139] L. V. Streng und A. G. Streng, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1370.
- [140] E. Zintl. A. Harder, B. Dauth, *Zeitschr. Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **88** (1934) 97.
- [141] Stoe & Cie, X-Shape 1.06, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Darmstadt (1999).
- [142] Stoe & Cie, X-RED 1.22, Stoe Data Reduction Program, Darmstadt (2001).
- [143] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Structure Analysis, Göttingen (1997).
- [144] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen (1997).

8. Anhang

- A1 Zusammenstellung aller erhaltenen NMR-Daten der Tetrakis(perfluororgano)-tellur(IV)-Verbindungen aus der Reaktionslösung der Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit 2 Äquivalenten AgC_6F_5 .
- A2 Gegenüberstellung der experimentellen und berechneten Schwingungsspektren von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.
- A3 Tabellen mit Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung, Atomkoordinaten mit äquivalenten Temperaturfaktoren U_{eq} , Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} , sowie ausgewählten interatomaren Abständen und Winkeln.

A1

Tab. A1: NMR-spektroskopische Daten der nachgewiesenen Tellur(IV)-Verbindungen aus der Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ mit 2 Äquivalenten AgC_6F_5

Verbindung	Kern	δ	Aufspaltung	Zuordnung	Kopplungskonstante [Hz]	
$\text{Te}(\text{CF}_3)_{2\text{ax}}(\text{C}_6\text{F}_5)_{2\text{eq}}$	^{19}F	-58,6	quin (d, m) (d, m)	CF_3	$^5\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 9 \text{ Hz}$ $^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 62 \text{ Hz}$ $^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 400 \text{ Hz}$	
		-124,9	m	C_6F_5 (F-2,6)		
		-148,8	m	C_6F_5 (F-4)		
		-160,3	m	C_6F_5 (F-3,5)		
		^{125}Te	333	m		
	$\text{Te}(\text{CF}_3)_{2\text{eq}}(\text{C}_6\text{F}_5)_{2\text{ax}}$	^{19}F	-49,1	quin (d,m)	CF_3	$^5\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 6 \text{ Hz}$ $^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 390 \text{ Hz}$
-128,9			m	C_6F_5 (F-2,6)		
-151,6			m	C_6F_5 (F-4)		
-160,5			m	C_6F_5 (F-3,5)		
^{125}Te			384	m		
$\text{Te}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)$		^{19}F	-55,5	m (d, m) (d, m)	$\text{CF}_{3\text{ax}}$	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 113 \text{ Hz}$ $^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 400 \text{ Hz}$
	-40,0		m (d, m) (d, m)	$\text{CF}_{3\text{eq}}$	$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 122 \text{ Hz}$ $^1\text{J}(^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}) = 382 \text{ Hz}$	
	-124,5		m	C_6F_5 (F-2,6)		
	-147,8		m	C_6F_5 (F-4)		
	-159,1		m	C_6F_5 (F-3,5)		
	^{125}Te		490	m		
	$\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	^{19}F	-55,9	quin	CF_3	$^5\text{J}(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}) = 7 \text{ Hz}$
			-127,4	m	$\text{C}_6\text{F}_{5\text{eq}}$ (F-2,6)	
			-134,9	m	$\text{C}_6\text{F}_{5\text{ax}}$ (F-2,6)	
-149,2			m	$\text{C}_6\text{F}_{5\text{eq}}$ (F-4)		
-155,3			m	$\text{C}_6\text{F}_{5\text{ax}}$ (F-4)		
-160,0			m	$\text{C}_6\text{F}_{5\text{eq}}$ (F-3,5)		
-161,9			m	$\text{C}_6\text{F}_{5\text{ax}}$ (F-3,5)		
^{125}Te		232	m			
$\text{Te}(\text{CF}_3)_4$	^{19}F	-46,2	s (d)		$^2\text{J}(^{19}\text{F} - ^{125}\text{Te}) = 37 \text{ Hz}$	
	^{125}Te	796	m			

A2

Tab. A2: Gegenüberstellung der experimentellen und berechneten Schwingungsspektren von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

assignment and approx. mode descript in point group C_{2v}		IR	Raman	calc'd ^a	IR ^b	Raman ^b	
$\nu_1(A_1)$		1636 m	1635 (17)	1653.12	9.3976	6.8686	87
$\nu_{62}(B_2)$				1652.24	54.0781	6.3068	86
$\nu_2(A_1)$				1648.66	0.6491	10.9393	85
$\nu_{63}(B_2)$				1646.01	8.815	7.3072	84
$\nu_3(A_1)$			1511 (6)	1531.1	12.4366	7.6201	83
$\nu_{64}(B_2)$		1513 vs		1528.91	415.145	0.3831	82
$\nu_4(A_1)$		1492 vs		1509.11	710.171	1.0641	81
$\nu_{65}(B_2)$			1479 (5)	1496.61	52.6993	2.7472	80
$\nu_5(A_1)$				1404.67	0.019	0.7623	79
$\nu_{66}(B_2)$		1378 s		1389.56	135.149	0.1561	78
$\nu_6(A_1)$				1307.8	1.8479	0.2681	77
$\nu_{67}(B_2)$				1306.81	0.7473	1.9496	76
$\nu_7(A_1)$			1275 (8)	1301	2.0893	10.6653	75
$\nu_{68}(B_2)$		1278 w		1299.02	32.6388	0.1219	74
$\nu_8(A_1)$			1154 (7)	1166.85	61.5383	1.6225	73
$\nu_{69}(B_2)$				1153.94	4.1929	1.4663	72
$\nu_{45}(B_1)$				1148.38	0.0408	0.4041	71
$\nu_9(A_1)$			1142 (11)	1144.95	210.065	5.2418	70
$\nu_{70}(B_2)$				1144.57	293.817	0.3194	69
$\nu_{31}(A_2)$				1144.29	0	2.4788	68
$\nu_{10}(A_1)$			1088 (21)	1097.22	23.7869	12.0213	67
$\nu_{71}(B_2)$				1092.93	359.13	1.5273	66
$\nu_{11}(A_1)$			1077 (21)	1090.71	9.6434	16.1535	65
$\nu_{46}(B_1)$		1077/1067 vs		1079.56	708.471	0.5144	64
$\nu_{12}(A_1)$		976 s		990.425	265.218	0.3719	63
$\nu_{72}(B_2)$			970 (5)	987.17	51.6289	1.4502	62
$\nu_{13}(A_1)$			788 (7)	790.158	3.7759	4.1699	61
$\nu_{73}(B_2)$		770 vw	777 (7)	781.919	29.2177	0.6765	60

$v_{14}(A_1)$			741 (8)	757.234	0.1985	0.3099	59
$v_{74}(B_2)$		742 vw		751.3	3.8795	0.1922	58
$v_{47}(B_1)$		731 vw		732.108	6.3201	0.047	57
$v_{15}(A_1)$			732 (8)	730.14	0	1.0421	56
$v_{16}(A_1)$			720 (40)	716.661	0.4747	12.6221	55
$v_{48}(B_1)$		717 m		712.468	25.8225	0.0428	54
$v_{32}(A_2)$				671.951	0	0.0496	53
$v_{49}(B_1)$				671.887	0.0171	0.0841	52
$v_{50}(B_1)$		624 w		642.526	16.1951	0.1697	51
$v_{33}(A_2)$			619 (15)	637.597	0	4.5633	50
$v_{17}(A_1)$			584 (54)	586.279	0.4277	26.3615	49
$v_{75}(B_2)$		584 vw		584.573	1.4584	0.095	48
$v_{76}(B_2)$		527 vw	525 (5)	524.26	3.6994	0.8911	47
$v_{34}(A_2)$				521.583	0	0.4425	46
$v_{18}(A_1)$				518.576	0.019	0.4543	45
$v_{51}(B_1)$		518 vw		512.618	2.9591	0.0113	44
$v_{19}(A_1)$			487 (65)	491.711	0	27.5613	43
$v_{77}(B_2)$		487 vw		491.065	2.1816	0.3445	42
$v_{20}(A_1)$			442 (30)	450.733	0.1752	2.7813	41
$v_{78}(B_2)$				448.491	0.0144	4.5593	40
$v_{52}(B_1)$				396.917	15.8259	0.6156	39
$v_{35}(A_2)$				394.101	0	0.1626	38
$v_{53}(B_1)$			392 (30)	393.432	1.2401	3.4787	37
$v_{36}(A_2)$				385.928	0	1.0169	36
$v_{21}(A_1)$			346 (25)	346.74	0.0758	5.3898	35
$v_{79}(B_2)$				345.542	0.3465	1.0848	34
$v_{22}(A_1)$				313.421	0.8669	0.0125	33
$v_{80}(B_2)$				308.301	2.0921	0.1707	32
$v_{23}(A_1)$				278.01	0.0001	0.786	31
$v_{81}(B_2)$				277.248	30.4044	0.4897	30
$v_{82}(B_2)$			278 (23)	273.7	13.074	0.1309	29
$v_{24}(A_1)$				272.355	0.8949	1.3418	28
$v_{83}(B_2)$				271.259	0.0375	0.0349	27

$\nu_{25}(A_1)$			267 (23)	269.149	3.8342	1.7253	26
$\nu_{54}(B_1)$				258.154	20.1453	0.295	25
$\nu_{37}(A_2)$			253 (31)	252.071	0	2.9573	24
$\nu_{55}(B_1)$			239 (22)	238.244	2.9624	0.222	23
$\nu_{38}(A_2)$				221.024	0	0.0109	22
$\nu_{56}(B_1)$				198.004	1.2301	0.8408	21
$\nu_{26}(A_1)$			196 (100)	194.969	0.0105	12.3775	20
$\nu_{84}(B_2)$				187.549	29.4752	0.5633	19
$\nu_{57}(B_1)$				175.496	0.1546	0.0214	18
$\nu_{39}(A_2)$				169.813	0	0.0275	17
$\nu_{27}(A_1)$			154 (24)	154.149	1.5764	2.5027	16
$\nu_{58}(B_1)$				138.144	0.2963	0.0295	15
$\nu_{40}(A_2)$				134.535	0	0.0007	14
$\nu_{59}(B_1)$				121.034	0.5387	0.0092	13
$\nu_{41}(A_2)$				110.953	0	0.0261	12
$\nu_{28}(A_1)$			107 (47)	107.015	0.3357	3.5785	11
$\nu_{85}(B_2)$			94 (28)	93.8657	2.1514	0.949	10
$\nu_{86}(B_2)$				87.1412	2.9703	0.1755	9
$\nu_{29}(A_1)$			78 (27)	76.8288	0.65	0.6227	8
$\nu_{42}(A_2)$				42.9213	0	1.9338	7
$\nu_{60}(B_1)$				42.6128	0.0124	2.8268	6
$\nu_{43}(A_2)$				39.2172	0	0.0852	5
$\nu_{87}(B_2)$				34.2028	0.0702	0.0311	4
$\nu_{30}(A_1)$				34.0902	0.0187	0.3073	3
$\nu_{61}(B_1)$				21.5197	0.0671	0.1711	2
$\nu_{44}(A_2)$				12.106	0	0.2079	1

^a B3LYP: 6-311G(2d) basis on all nonmetallic atoms and a SDD basis and ECP on tellurium.

^b Calculated IR and Raman intensities are given in km mol^{-1} and $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$.

Das Nummerierungssystem der *B* Schwingungen ist so gewählt, dass die C_6F_5 Gruppen entlang der x-Achse angeordnet sind.

(D. h. die Spiegelebene auf die sich die symmetrischen B_1 bzw. antisymmetrischen B_2 Schwingungen beziehen verläuft "durch" die CF_3 -Gruppen.)

A3

A3.1 $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ Tab. A3.1.1: Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{F}_{16}\text{Te}$
Molmasse ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	599.74
Gitterparameter a (pm)	742,42(5)
b (pm)	1894,62(16)
c (pm)	2344,6(2)
Zellvolumen (10^6 pm^3)	3297.9(5)
Formeleinheiten	8
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)
Kristallform	Nadel
Farbe	farblos
Messtemperatur (K)	170
Messgerät	IPDS II
Messgeometrie	$0 \leq \omega \leq 180^\circ; \psi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 180^\circ; \psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$ 180 Bilder
Belichtungszeit (min)	10
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [141, 142]
T_{\min} / \max	0,5278 / 0,7307
Messbereich $2\theta_{\min} / \max$ ($^\circ$)	3,29 / 54,19
Indexbereich h_{\min} / \max	-8 / 9
k_{\min} / \max	-24 / 24
l_{\min} / \max	-30 / 30
F(000)	2240
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	1,976
Dichte D_x (g/cm^3)	2,416
R_{int}	0,0684
Strukturlösung / -verfeinerung	SHELXS-97[143] und SHELXL-97[144]
gemessene Reflexe	45660
unabhängige Reflexe	3697
beobachtete Reflexe	2633
σ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$
S_2 (beob. / sämtl. Daten)	1,061 / 1,061
R_1 "	0,0382 / 0,0600
wR_2 "	0,0882 / 0,0962
$\Delta\rho_{\min}/\max$ ($106 \text{ e}\cdot\text{pm}^{-3}$)	-0,625 / 0,811
Extinktionskoeffizient	0.0018(2)
Wichtung a / b	0,0541 / 0,2105
Anzahl Parameter	281

Tab. A3.1.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^{-4} pm²] von Te(CF₃)₂(C₆F₅)₂

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Te1	0,01867(3)	0,11662(1)	0,58178(1)	0,0332(1)
C11	0,1772(6)	0,2014(2)	0,6204(2)	0,0333(9)
C12	0,1894(6)	0,2156(2)	0,6786(2)	0,038(1)
C13	0,2977(7)	0,2690(2)	0,6991(2)	0,041(1)
C14	0,3951(6)	0,3094(2)	0,6612(2)	0,040(1)
C15	0,3825(6)	0,2974(2)	0,6035(2)	0,041(1)
C16	0,2743(6)	0,2435(2)	0,5840(2)	0,0383(9)
F12	0,0930(4)	0,1774(1)	0,7161(1)	0,0486(7)
F13	0,3061(5)	0,2825(2)	0,7550(1)	0,0540(7)
F14	0,5004(4)	0,3613(2)	0,6803(2)	0,0557(8)
F15	0,4774(4)	0,3376(2)	0,5668(2)	0,0554(8)
F16	0,2680(4)	0,2317(2)	0,5275(1)	0,0536(8)
C21	-0,1578(6)	0,0323(2)	0,6121(2)	0,035(1)
C22	-0,1952(6)	0,0184(2)	0,6685(2)	0,039(1)
C23	-0,3110(7)	-0,0350(3)	0,6844(2)	0,045(1)
C24	-0,3904(6)	-0,0761(2)	0,6430(3)	0,047(1)
C25	-0,3555(7)	-0,0640(2)	0,5864(2)	0,045(1)
C26	-0,2385(6)	-0,0098(2)	0,5719(2)	0,042(1)
F22	-0,1181(5)	0,0577(2)	0,7096(1)	0,0540(8)
F23	-0,3432(5)	-0,0478(2)	0,7396(2)	0,0663(9)
F24	-0,5031(4)	-0,1279(2)	0,6584(2)	0,0639(9)
F25	-0,4349(5)	-0,1037(2)	0,5461(2)	0,0648(9)
F26	-0,2078(4)	0,0020(2)	0,5156(1)	0,0536(8)
C3	-0,2202(6)	0,1844(2)	0,6035(2)	0,040(1)
F31	-0,1814(4)	0,2527(1)	0,5975(2)	0,0575(8)
F32	-0,3502(4)	0,1688(2)	0,5656(1)	0,0522(7)
F33	-0,2915(5)	0,1755(2)	0,6549(1)	0,0613(8)
C4	0,2405(6)	0,0491(2)	0,6174(2)	0,041(1)
F41	0,2103(4)	-0,0192(1)	0,6063(2)	0,0533(8)
F42	0,2713(5)	0,0547(2)	0,6727(1)	0,0666(9)
F43	0,3916(4)	0,0670(2)	0,5906(2)	0,0583(8)

$$U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$$

Tab. A3.1.3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-4} pm²] von Te(CF₃)₂(C₆F₅)₂

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0,0359(2)	0,0310(2)	0,0328(2)	-0,0002(1)	0,0004(1)	0,0001(1)
C11	0,032(2)	0,028(2)	0,040(2)	-0,003(2)	-0,003(2)	-0,002(2)
C12	0,044(2)	0,033(2)	0,036(2)	0,002(2)	0,003(2)	-0,001(2)
C13	0,045(2)	0,038(2)	0,039(3)	-0,005(2)	-0,005(2)	0,001(2)
C14	0,038(2)	0,030(2)	0,052(3)	-0,006(2)	-0,003(2)	0,003(2)
C15	0,040(2)	0,034(2)	0,048(3)	0,002(2)	0,007(2)	-0,001(2)
C16	0,045(2)	0,035(2)	0,035(2)	0,004(2)	0,000(2)	-0,001(2)
F12	0,058(2)	0,046(2)	0,042(2)	0,001(1)	0,007(1)	-0,011(1)
F13	0,071(2)	0,050(2)	0,041(2)	-0,011(1)	-0,005(1)	-0,007(1)
F14	0,053(2)	0,043(2)	0,071(2)	-0,010(2)	0,001(2)	-0,014(1)
F15	0,060(2)	0,042(2)	0,063(2)	0,007(1)	0,014(2)	-0,012(1)
F16	0,069(2)	0,054(2)	0,038(2)	0,003(1)	0,002(2)	-0,009(2)
C21	0,037(2)	0,027(2)	0,042(3)	0,001(2)	0,005(2)	-0,005(2)
C22	0,043(2)	0,030(2)	0,046(3)	0,002(2)	-0,001(2)	-0,002(2)
C23	0,045(3)	0,036(2)	0,054(3)	0,009(2)	0,008(2)	0,004(2)
C24	0,039(2)	0,026(2)	0,076(4)	0,003(2)	0,002(2)	-0,001(2)
C25	0,042(2)	0,034(2)	0,060(3)	-0,009(2)	-0,007(2)	0,001(2)
C26	0,038(2)	0,038(2)	0,049(3)	-0,003(2)	0,001(2)	0,002(2)
F22	0,072(2)	0,048(2)	0,042(2)	0,001(1)	-0,001(2)	-0,016(2)
F23	0,084(2)	0,054(2)	0,061(2)	0,012(2)	0,020(2)	-0,016(2)
F24	0,055(2)	0,039(2)	0,098(3)	0,011(2)	0,008(2)	-0,015(1)
F25	0,066(2)	0,047(2)	0,081(2)	-0,014(2)	-0,012(2)	-0,014(2)
F26	0,061(2)	0,056(2)	0,0440(2)	-0,010(2)	0,001(1)	-0,010(1)
C3	0,040(2)	0,033(2)	0,047(3)	0,001(2)	-0,001(2)	0,009(2)
F31	0,049(2)	0,030(1)	0,094(2)	-0,002(2)	-0,010(2)	0,002(1)
F32	0,040(2)	0,048(2)	0,0685(2)	-0,002(1)	-0,011(1)	0,002(1)
F33	0,067(2)	0,064(2)	0,0531(2)	0,001(2)	0,016(2)	0,024(2)
C4	0,031(2)	0,039(2)	0,052(3)	0,005(2)	-0,005(2)	0,002(2)
F41	0,048(2)	0,030(1)	0,082(2)	0,004(1)	-0,001(2)	0,005(1)
F42	0,076(2)	0,077(2)	0,046(2)	-0,002(2)	-0,017(2)	0,027(2)
F43	0,035(1)	0,048(2)	0,091(3)	0,010(2)	0,006(2)	0,002(1)

$$U_{ij} = e^{[-2\pi(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12})]}$$

Tab. A3.1.4: Ausgewählte interatomare Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

Atom1	Atom1	Abstand	Atom1	Atom1	Atom3	Winkel
Te1	C21	2,185(4)	C21	Te1	C11	136,5(2)
Te1	C11	2,187(4)	C21	Te1	C4	84,4(2)
Te1	C4	2,246(4)	C11	Te1	C4	82,5(2)
Te1	C3	2,248(4)	C21	Te1	C3	82,6(2)
C11	C16	1,374(6)	C11	Te1	C3	84,9(2)
C11	C12	1,393(6)	C4	Te1	C3	145,0(2)
C21	C26	1,373(7)	C16	C11	Te1	116,8(3)
C21	C22	1,377(7)	C12	C11	Te1	125,7(3)
C3	F33	1,325(6)	C26	C21	Te1	117,6(3)
C3	F31	1,333(5)	C22	C21	Te1	124,9(3)
C3	F32	1,346(6)	F33	C3	Te1	116,7(3)
C4	F42	1,320(6)	F31	C3	Te1	111,1(3)
C4	F43	1,330(5)	F32	C3	Te1	106,9(3)
C4	F41	1,339(5)	F42	C4	Te1	116,5(3)
			F43	C4	Te1	107,4(3)
			F41	C4	Te1	110,8(3)

A3.2 Te(CF₃)₃(C₆F₅)FTab. A3.2.1: Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von Te(CF₃)₂(C₆F₅)F

Summenformel	C ₈ F ₁₂ Te
Molmasse (g·mol ⁻¹)	451.68
Gitterparameter a (pm)	14.4202(10)
b (pm)	14.4202(10)
c (pm)	11.5340(9)
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)	2398.4(3)
Formeleinheiten	8
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P-4 ₂ c (Nr. 114)
Kristallform	Polyeder
Farbe	farblos
Messtemperatur (K)	170
Messgerät	IPDS II
Messgeometrie	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 0° 0 ≤ ω ≤ 64°; ψ = 90° Δω = 2° 122 Bilder
Belichtungszeit (min)	6
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [141, 142]
T _{min} / max	0,73 / 0,769
Messbereich 2θ _{min} / max (°)	3,78 / 54,13
Indexbereich h _{min} / max	-18 / 18
k _{min} / max	-18 / 18
l _{min} / max	-13 / 14
F(000)	1664
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2,625
Dichte Dx (g/cm ³)	2,502
R _{int}	0,0990
Strukturlösung / -verfeinerung	SHELXS-97 [143] und SHELXL-97 [144]
gemessene Reflexe	24572
unabhängige Reflexe	2680
beobachtete Reflexe	2345
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]
S ₂ (beob. / sämtl. Daten)	1,090 / 1,090
R ₁ "	0,0298 / 0,0366
wR ₂ "	0,0709 / 0,0750
Δρ _{min} /max (10 ⁶ e·pm ⁻³)	-0,534 / 0,919
Extinktionskoeffizient	0,0037(3)
Wichtung a / b	0,0411 / 0,6547
Anzahl Parameter	191

Tab. A3.2.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^{-4} pm²] von Te(CF₃)₂(C₆F₅)F

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Te01	0,79942(2)	0,09531(2)	1,02835(3)	0,0287(1)
F002	0,6579(2)	0,1943(2)	0,8312(3)	0,0370(7)
F003	0,8310(2)	0,2822(2)	1,1615(3)	0,0398(8)
F004	0,7802(3)	0,4608(2)	1,1275(3)	0,0501(9)
F005	0,6025(3)	0,3712(2)	0,8044(3)	0,0433(8)
F006	0,8180(2)	-0,0536(2)	1,0058(3)	0,0394(8)
F007	0,7704(2)	0,0283(2)	0,7878(3)	0,0414(8)
F008	0,8418(2)	0,1593(2)	0,7904(3)	0,0395(8)
F009	0,6649(3)	0,5045(2)	0,9500(3)	0,0530(9)
F010	0,9150(2)	0,0347(2)	0,8356(3)	0,0423(8)
F011	0,5963(2)	0,1113(3)	1,0601(4)	0,059(1)
F012	0,6254(3)	0,0043(3)	0,9371(3)	0,062(1)
F013	0,6495(3)	-0,0198(3)	1,1170(4)	0,067(1)
C014	0,6623(4)	0,3496(4)	0,8903(5)	0,034(1)
C015	0,8341(4)	0,0780(4)	0,8435(4)	0,031(1)
C016	0,6924(4)	0,4170(4)	0,9636(4)	0,038(1)
C017	0,7476(4)	0,2338(3)	0,9963(4)	0,030(1)
C018	0,7504(4)	0,3946(4)	1,0542(5)	0,038(1)
C019	0,6896(4)	0,2589(3)	0,9063(4)	0,030(1)
C020	0,6543(4)	0,0439(4)	1,0325(6)	0,039(1)
C021	0,7770(4)	0,3029(4)	1,0702(4)	0,034(1)

$$U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$$

Tab. A3.2.3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-4} pm²] von Te(CF₃)₂(C₆F₅)F

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te01	0,0289(2)	0,0278(2)	0,0293(2)	-0,0005(1)	-0,0017(2)	0,0014(1)
F002	0,037(2)	0,033(2)	0,041(2)	-0,009(1)	-0,004(1)	0,002(1)
F003	0,044(2)	0,041(2)	0,035(2)	-0,006(1)	-0,006(1)	0,003(1)
F004	0,071(3)	0,033(2)	0,046(2)	-0,015(1)	-0,004(2)	-0,006(2)
F005	0,052(2)	0,041(2)	0,038(2)	0,006(1)	-0,004(2)	0,009(2)
F006	0,044(2)	0,028(1)	0,046(2)	-0,001(1)	-0,009(1)	0,002(1)
F007	0,045(2)	0,045(2)	0,035(2)	-0,012(1)	-0,007(1)	-0,001(1)
F008	0,051(2)	0,039(2)	0,029(2)	0,007(1)	0,009(1)	0,002(2)
F009	0,086(3)	0,024(2)	0,049(2)	0,003(2)	0,003(2)	0,012(2)
F010	0,036(2)	0,044(2)	0,046(2)	-0,006(2)	0,002(2)	0,010(2)
F011	0,033(2)	0,056(2)	0,088(3)	-0,002(2)	0,019(2)	0,005(2)
F012	0,043(2)	0,075(3)	0,068(2)	-0,017(2)	-0,004(2)	-0,020(2)
F013	0,056(3)	0,064(3)	0,082(3)	0,032(2)	0,013(2)	-0,010(2)
C014	0,035(3)	0,034(3)	0,032(3)	0,005(2)	0,006(2)	0,006(2)
C015	0,029(2)	0,036(3)	0,026(2)	-0,006(2)	0,002(2)	0,004(2)
C016	0,051(3)	0,029(2)	0,034(2)	0,001(2)	0,010(3)	0,000(2)
C017	0,030(2)	0,025(2)	0,036(3)	0,002(2)	0,003(2)	0,006(2)
C018	0,046(3)	0,032(3)	0,035(3)	-0,004(2)	0,007(2)	-0,007(2)
C019	0,029(3)	0,030(2)	0,031(2)	-0,003(2)	0,001(2)	0,000(2)
C020	0,028(2)	0,036(3)	0,054(3)	0,004(3)	0,003(3)	-0,007(2)
C021	0,035(3)	0,034(3)	0,032(2)	-0,003(2)	0,001(2)	0,001(2)

$$U_{ij} = e^{[-2\pi(h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12})]}$$

Tab. A3.2.4: Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°] von Te(CF₃)₂(C₆F₅)F

Atom1	Atom1	Abstand	Atom1	Atom1	Atom3	Winkel
Te01	C017	2,164(5)	C017	Te01	F006	158,6(2)
Te01	F006	2,180(3)	C017	Te01	C015	91,0(2)
Te01	C015	2,204(5)	F006	Te01	C015	75,2(2)
Te01	C020	2,221(5)	C017	Te01	C020	89,2(2)
Te01	F006	2,492(3)	F006	Te01	C020	77,9(2)
F006	Te01	2,492(3)	C015	Te01	C020	101,4(2)
			C017	Te01	F006	78,7(2)
			F006	Te01	F006	111,8(2)
			C015	Te01	F006	73,2(2)
			C020	Te01	F006	166,5(2)
			Te01	F006	Te01	156,7(2)
			F010	C015	Te01	108,6(3)
			F008	C015	Te01	111,5(3)
			F007	C015	Te01	111,8(3)

A3.3 $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$ Tab. A3.3.1: Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$

Summenformel	$\text{C}_4\text{F}_8\text{Te}$
Molmasse ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	327,64
Gitterparameter a (pm)	2660,26(14)
Zellvolumen (10^6 pm^3)	18826,6(17)
Formeleinheiten	96
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	F d -3 c (Nr. 228)
Kristallform	Polyeder
Farbe	farblos
Messtemperatur (K)	170
Messgerät	IPDS II
Messgeometrie	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$; $\psi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 172^\circ$; $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$ 171 Bilder
Belichtungszeit (min)	5
Absorptionskorrektur	numerisch,nach Kristallgestaltoptimierung [141, 142]
T_{\min} / \max	0,3485 / 0,6672
Messbereich $2\theta_{\min} / \max$ ($^\circ$)	1,91 / 54,78
Indexbereich h_{\min} / \max	-34 / 34
k_{\min} / \max	-33 / 34
l_{\min} / \max	-34 / 34
F(000)	14208
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	3,885
Dichte D_x (g/cm^3)	2,774
R_{int}	0,0623
Strukturlösung / -verfeinerung	SHELXS-97 [143] und SHELXL-97 [144]
gemessene Reflexe	61833
unabhängige Reflexe	900
beobachtete Reflexe	786
σ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$
S_2 (beob. / sämtl. Daten)	1,143 / 1,143
R_1 "	0,0391 / 0,0457
wR_2 "	0,0988 / 0,1039
$\Delta\rho_{\min}/\max$ ($10^6 \text{ e}\cdot\text{pm}^{-3}$)	-0,764 / 0,655
Extinktionskoeffizient	0.000074(9)
Wichtung a / b	0,0533 / 301,7631
Anzahl Parameter	61

Tab. A3.3.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^{-4} pm²] von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Te1	0,88749(1)	0,13749(1)	0,0000	0,0386(2)
F1	0,8612(2)	0,1779(2)	0,0568(2)	0,073(1)
F2	0,8760(3)	0,2834(2)	-0,0676(3)	0,122(3)
F3	0,9439(2)	0,2119(2)	-0,0641(3)	0,096(2)
F4	0,8236(2)	0,2382(2)	-0,0200(3)	0,118(2)
C1	0,8978(3)	0,2060(3)	-0,0387(3)	0,067(2)
C2	0,8681(4)	0,2419(4)	-0,0418(5)	0,088(3)

$$U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$$

Tab. A3.3.3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-4} pm²] von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0,0389(3)	0,0389(3)	0,0380(3)	-0,0003(1)	0,0003(1)	0,0000(2)
F1	0,087(3)	0,077(3)	0,055(2)	-0,024(2)	0,000(2)	0,019(2)
F2	0,160(7)	0,065(3)	0,142(6)	0,048(4)	-0,009(4)	0,009(3)
F3	0,077(3)	0,092(4)	0,118(5)	0,035(3)	0,027(3)	0,002(3)
F4	0,091(4)	0,104(5)	0,157(6)	0,040(4)	0,029(4)	0,036(3)
C1	0,075(5)	0,055(4)	0,072(5)	0,020(4)	-0,008(4)	-0,008(4)
C2	0,100(7)	0,066(5)	0,097(7)	0,030(5)	-0,001(6)	0,007(5)

$$U_{ij} = e^{[-2\pi(h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12})]}$$

Tab. A3.3.4: Ausgewählte interatomare Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{F}_2$

Atom1	Atom1	Abstand	Atom1	Atom1	Atom3	Winkel
Te1	F1	1,982(4)	F1	Te1	F1	164.6(3)
Te1	C1	2,111(7)	F1	Te1	C1	87.1(3)
F2	C2	1,32(1)	F1	Te1	C1	82.1(3)
F3	C1	1,41(1)	C1	Te1	C1	90.8(4)
F4	C2	1,32(1)	C2	C1	F3	115.8(8)
C1	C2	1,24(1)	C2	C1	Te1	127.9(8)
			F3	C1	Te1	116.3(6)
			C1	C2	F2	125(1)
			C1	C2	F4	118.9(9)
			F2	C2	F4	115.7(9)
			F1	Te1	F1	164.6(3)

A3.4 $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$ Tab. A3.4.1: Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$

Summenformel	$\text{C}_4\text{Cl}_2\text{F}_6\text{Te}$
Molmasse ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	360,54
Gitterparameter a (pm)	9,6389(14)
b (pm)	10,7997(18)
c (pm)	9,0481(13)
β ($^\circ$)	106,576(11)
Zellvolumen (10^6pm^3)	902,7(2)
Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Kristallform	Polyeder
Farbe	farblos
Messtemperatur (K)	170
Messgerät	IPDS II
Messgeometrie	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$; $\psi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 172^\circ$; $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$ 177 Bilder
Belichtungszeit (min)	4
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [141, 142]
T_{\min} / \max	0,1062 / 0,1910
Messbereich $2\theta_{\min} / \max$ ($^\circ$)	4,45 / 58,89
Indexbereich h_{\min} / \max	-13 / 13
k_{\min} / \max	-14 / 14
l_{\min} / \max	-12 / 12
F(000)	656
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	3,931
Dichte D_x (g/cm^3)	2,653
R_{int}	0,0334
Strukturlösung / -verfeinerung	SHELXS-97 [143] und SHELXL-97 [144]
gemessene Reflexe	8675
unabhängige Reflexe	2510
beobachtete Reflexe	2290
σ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$
S_2 (beob. / sämtl. Daten)	1,076 / 1,076
R_1 "	0,0190 / 0,0230
wR_2 "	0,0436 / 0,0451
$\Delta\rho_{\min/\max}$ ($10^6 \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$)	-0,958 / 0,490
Extinktionskoeffizient	0,0164(4)
Wichtung a / b	0,0255 / 0,7192
Anzahl Parameter	119

Tab. A3.4.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^{-4} pm²] von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Te1	0,75000(1)	0,17651(1)	0,75000(1)	0,0225(6)
Cl1	0,91209(6)	0,15987(5)	1,01806(6)	0,0329(1)
Cl2	0,58791(6)	0,15986(5)	0,48191(6)	0,0328(1)
F11	0,4036(2)	-0,0293(2)	0,8414(2)	0,0541(5)
F12	0,4063(2)	0,1472(2)	0,7267(2)	0,0469(4)
F13	0,6915(2)	-0,0598(1)	0,8868(2)	0,0461(4)
F21	1,0968(2)	-0,0290(2)	0,6588(2)	0,0540(5)
F22	1,0938(2)	0,1471(2)	0,7736(2)	0,0469(4)
F23	0,8084(2)	-0,0598(1)	0,6132(2)	0,0461(4)
C11	0,6225(3)	0,0405(2)	0,8150(3)	0,0309(4)
C12	0,4829(3)	0,0530(2)	0,7945(3)	0,0375(5)
C21	0,8776(3)	0,0407(2)	0,6849(3)	0,0310(4)
C22	1,0176(3)	0,0532(2)	0,7056(3)	0,0372(5)

$$U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$$

Tab. A3.4.3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-4} pm²] von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0,02605(8)	0,02280(9)	0,01891(8)	-0,00025(4)	0,00682(5)	-0,00035(5)
Cl1	0,0353(3)	0,0386(3)	0,0221(2)	-0,0022(2)	0,0039(2)	0,0086(2)
Cl2	0,0350(3)	0,0386(3)	0,0222(2)	0,0017(2)	0,0039(2)	-0,0089(2)
F11	0,058(1)	0,070(1)	0,0424(9)	-0,0113(8)	0,0270(8)	-0,0350(9)
F12	0,0343(7)	0,064(1)	0,0422(9)	-0,0033(7)	0,0098(7)	-0,0031(7)
F13	0,065(1)	0,0336(8)	0,0440(9)	0,0104(6)	0,0231(8)	-0,0007(7)
F21	0,058(1)	0,070(1)	0,0413(9)	0,0104(8)	0,0264(8)	0,0345(9)
F22	0,0341(7)	0,063(1)	0,0426(9)	0,0025(7)	0,0097(7)	0,0025(7)
F23	0,065(1)	0,0333(8)	0,0445(9)	-0,0110(6)	0,0234(8)	-0,0001(7)
C11	0,043(1)	0,028(1)	0,024(1)	-0,0017(8)	0,0140(9)	-0,0086(9)
C12	0,044(1)	0,045(1)	0,027(1)	-0,0079(9)	0,014(1)	-0,017(1)
C21	0,042(1)	0,029(1)	0,025(1)	0,0008(8)	0,0134(9)	0,0069(9)
C22	0,041(1)	0,046(1)	0,027(1)	0,0069(9)	0,014(1)	0,015(1)

$$U_{ij} = e^{[-2\pi(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12})]}$$

Tab. A3.4.4: Ausgewählte interatomare Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Cl}_2$

Atom1	Atom1	Abstand	Atom1	Atom1	Atom3	Winkel
Te1	C21	2,104(2)	C21	Te1	C11	91,50(9)
Te1	C11	2,104(2)	C21	Te1	C11	88,17(7)
Te1	C11	2,4887(7)	C11	Te1	C11	86,09(7)
Te1	Cl2	2,4890(7)	C21	Te1	Cl2	86,05(7)
F11	C12	1,318(3)	C11	Te1	Cl2	88,14(7)
F12	C12	1,304(3)	C11	Te1	Cl2	171,72(2)
F13	C11	1,339(3)	C12	C11	F13	119,9(2)
F21	C22	1,317(3)	C12	C11	Te1	123,1(2)
F22	C22	1,299(3)	F13	C11	Te1	116,8(2)
F23	C21	1,340(3)	F12	C12	C11	124,5(2)
C11	C12	1,312(4)	F12	C12	F11	112,0(2)
C21	C22	1,316(4)	C11	C12	F11	123,4(3)
			C22	C21	F23	120,1(2)
			C22	C21	Te1	123,1(2)
			F23	C21	Te1	116,8(2)
			F22	C22	C21	124,5(2)
			F22	C22	F21	112,2(2)
			C21	C22	F21	123,3(3)

A3.5 $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$ Tab. A3.5.1: Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$

Summenformel	$\text{C}_4\text{Br}_2\text{F}_6\text{Te}$
Molmasse ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	449.46
Gitterparameter	a (pm) 9,1040(14)
	b (pm) 10,7577(17)
	c (pm) 10,9092(17)
	α ($^\circ$) 62,765(11)
	β ($^\circ$) 88,067(12)
	γ ($^\circ$) 87,399(13)
Zellvolumen (10^6 pm^3)	948,9(3)
Formeleinheiten	4
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)
Kristallform	Polyeder
Farbe	gelb
Messtemperatur (K)	170
Messgerät	IPDS II
Messgeometrie	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$; $\psi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 164^\circ$; $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$ 172 Bilder
Belichtungszeit (min)	4
Absorptionskorrektur	numerisch,nach Kristallgestaltoptimierung [141, 142]
T_{\min} / \max	0,0389 / 0,2503
Messbereich $2\theta_{\min} / \max$ ($^\circ$)	3,94 / 54,20
Indexbereich h_{\min} / \max	-11 / 11
	k_{\min} / \max -13 / 13
	l_{\min} / \max -13 / 14
F(000)	800
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	11,599
Dichte D_x (g/cm^3)	3,146
R_{int}	0,0955
Strukturlösung / -verfeinerung	SHELXS-97 [143] und SHELXL-97 [144]
gemessene Reflexe	14420
unabhängige Reflexe	4208
beobachtete Reflexe	3365
σ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$
S_2 (beob. / sämtl. Daten)	1,060 / 1,062
R_1 "	0,0457 / 0,0574
wR_2 "	0,1169 / 0,1249
$\Delta\rho_{\min/\max}$ ($106 \text{ e}\cdot\text{pm}^{-3}$)	-2,211 / 2,592
Extinktionskoeffizient	0,0054(5)
Wichtung a / b	0,054 / 3,0562
Anzahl Parameter	236

Tab. A3.5.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^{-4} pm²] von Te(C₂F₃)₂Br₂

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Te1	0,91868(5)	-0,88900(4)	0,63102(4)	0,0327(2)
Te2	0,78995(5)	-0,33382(5)	0,79052(5)	0,0365(2)
Br1	0,8607(1)	-0,65697(8)	0,40714(8)	0,0459(2)
Br2	0,97403(9)	-1,12303(7)	0,86858(8)	0,0430(2)
Br3	0,75692(9)	-0,10280(8)	0,53383(7)	0,0412(2)
Br4	0,7967(1)	-0,53867(9)	1,0355(1)	0,0641(3)
F11	1,1976(6)	-0,6966(5)	0,8000(5)	0,059(1)
F21	1,2325(6)	-0,8771(5)	0,7633(5)	0,055(1)
F31	0,9161(6)	-0,6613(5)	0,7153(6)	0,056(1)
F12	0,5267(6)	-0,8722(6)	0,8609(6)	0,062(1)
F22	0,7555(6)	-0,9024(6)	0,9197(5)	0,057(1)
F32	0,5958(5)	-0,8520(5)	0,6111(5)	0,049(1)
F13	0,3794(6)	-0,1454(5)	0,8440(6)	0,056(1)
F23	0,4435(6)	-0,2095(5)	0,6879(5)	0,053(1)
F33	0,6379(5)	-0,2322(5)	0,9702(5)	0,050(1)
F14	0,7534(8)	-0,4110(6)	0,5413(6)	0,068(2)
F24	0,563(1)	-0,5600(7)	0,6211(9)	0,117(3)
F34	0,5297(7)	-0,5229(6)	0,8383(6)	0,068(2)
C11	1,0048(9)	-0,7646(7)	0,7158(8)	0,039(2)
C21	1,139(1)	-0,7791(8)	0,7588(8)	0,042(2)
C12	0,7014(8)	-0,8733(8)	0,7017(8)	0,038(2)
C22	0,6641(9)	-0,8835(8)	0,8219(8)	0,042(2)
C13	0,6124(8)	-0,2441(7)	0,8567(7)	0,035(2)
C23	0,4840(9)	-0,2022(8)	0,7985(9)	0,043(2)
C14	0,640(1)	-0,455(1)	0,742(1)	0,065(3)
C24	0,653(1)	-0,472(1)	0,640(1)	0,080(4)

$$U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$$

Tab. A3.5.3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-4} pm²] von Te(C₂F₃)₂Br₂

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0,0311(3)	0,0336(2)	0,0282(2)	-0,0098(2)	0,0011(2)	-0,0011(2)
Te2	0,0324(3)	0,0329(2)	0,0381(3)	-0,0113(2)	0,0003(2)	0,0024(2)
Br1	0,0501(5)	0,0442(4)	0,0310(4)	-0,0065(3)	-0,0035(3)	0,0014(3)
Br2	0,0405(5)	0,0377(4)	0,0394(4)	-0,0074(3)	-0,0078(3)	0,0000(3)
Br3	0,0433(5)	0,0428(4)	0,0317(4)	-0,0125(3)	0,0004(3)	0,0025(3)
Br4	0,0424(6)	0,0478(5)	0,0612(6)	0,0098(4)	0,0005(4)	0,0042(4)
F11	0,063(4)	0,059(3)	0,053(3)	-0,023(2)	-0,014(2)	-0,012(2)
F21	0,038(3)	0,066(3)	0,061(3)	-0,029(3)	-0,013(2)	0,007(2)
F31	0,057(3)	0,044(2)	0,071(3)	-0,031(2)	-0,016(3)	0,010(2)
F12	0,039(3)	0,090(4)	0,060(3)	-0,037(3)	0,011(2)	0,002(3)
F22	0,043(3)	0,089(4)	0,044(3)	-0,034(3)	-0,001(2)	0,003(3)
F32	0,039(3)	0,065(3)	0,046(3)	-0,027(2)	-0,010(2)	0,005(2)
F13	0,038(3)	0,063(3)	0,069(3)	-0,033(3)	0,005(2)	0,012(2)
F23	0,039(3)	0,066(3)	0,057(3)	-0,031(2)	-0,014(2)	0,006(2)
F33	0,047(3)	0,070(3)	0,034(2)	-0,025(2)	0,003(2)	-0,002(2)
F14	0,093(5)	0,059(3)	0,047(3)	-0,019(3)	0,005(3)	-0,008(3)
F24	0,172(8)	0,059(3)	0,131(7)	-0,050(4)	-0,082(6)	0,005(4)
F34	0,073(4)	0,061(3)	0,069(4)	-0,029(3)	0,021(3)	-0,019(3)
C11	0,039(5)	0,033(3)	0,037(4)	-0,011(3)	-0,005(3)	0,004(3)
C21	0,050(5)	0,040(4)	0,036(4)	-0,016(3)	-0,005(3)	-0,009(3)
C12	0,029(4)	0,045(4)	0,038(4)	-0,018(3)	-0,004(3)	0,003(3)
C22	0,029(4)	0,054(4)	0,037(4)	-0,017(3)	0,004(3)	0,003(3)
C13	0,034(4)	0,033(3)	0,034(4)	-0,012(3)	0,003(3)	0,000(3)
C23	0,036(5)	0,040(4)	0,052(5)	-0,021(3)	0,001(3)	0,005(3)
C14	0,073(8)	0,057(5)	0,058(6)	-0,023(5)	0,004(5)	0,020(5)
C24	0,09(1)	0,059(6)	0,067(7)	-0,008(5)	-0,018(7)	0,008(6)

$$U_{ij} = e^{[-2\pi(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]}$$

Tab. A3.5.4: Ausgewählte interatomare Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2\text{Br}_2$

Atom1	Atom1	Abstand	Atom1	Atom1	Atom3	Winkel
Te1	C12	2,126(8)	C12	Te1	C11	92,8(3)
Te1	C11	2,130(7)	C12	Te1	Br1	88,0(2)
Te1	Br1	2,6195(9)	C11	Te1	Br1	88,0(2)
Te1	Br2	2,7036(9)	C12	Te1	Br2	90,4(2)
Te2	C13	2,118(7)	C11	Te1	Br2	90,3(2)
Te2	C14	2,17(1)	Br1	Te1	Br2	177,53(3)
Te2	Br4	2,571(1)	C13	Te2	C14	90,9(3)
Te2	Br3	2,780(1)	C13	Te2	Br4	88,2(2)
F11	C21	1,304(9)	C14	Te2	Br4	86,7(3)
F21	C21	1,31(1)	C13	Te2	Br3	86,1(2)
F31	C11	1,341(9)	C14	Te2	Br3	92,7(3)
F12	C22	1,326(9)	Br4	Te2	Br3	174,24(3)
F22	C22	1,311(9)	F31	C11	Te1	116,6(5)
F32	C12	1,338(8)	C11	C21	F11	124,4(8)
F13	C23	1,311(9)	C22	C12	Te1	126,4(6)
F23	C23	1,310(9)	F32	C12	Te1	114,9(5)
F33	C13	1,331(8)	C23	C13	Te2	126,7(6)
F14	C24	1,33(1)	F33	C13	Te2	114,6(5)
F24	C24	1,37(1)	C13	C23	F23	125,2(7)
F34	C14	1,39(1)	C24	C14	Te2	123(1)
C11	C21	1,30(1)	F34	C14	Te2	117,4(7)
C12	C22	1,30(1)				
C13	C23	1,31(1)				
C14	C24	1,21(1)				

A3.6 $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$ Tab. A3.6.1: Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$

Summenformel	$\text{C}_8\text{F}_{12}\text{O}_4\text{Te}$
Molmasse ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	515,66
Gitterparameter a (pm)	10,0056(16)
b (pm)	10,9666(18)
c (pm)	14,596(2)
α ($^\circ$)	68,979(12)
β ($^\circ$)	87,680(13)
γ ($^\circ$)	69,541(12)
Zellvolumen (10^6 pm^3)	1394,1(4)
Formeleinheiten	4
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)
Kristallform	Nadel
Farbe	farblos
Messtemperatur (K)	170
Messgerät	IPDS II
Messgeometrie	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$; $\psi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 180^\circ$; $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$ 180 Bilder
Belichtungszeit (min)	5
Absorptionskorrektur	numerisch,nach Kristallgestaltoptimierung [141, 142]
T_{\min} / \max	0,3316 / 0,4211
Messbereich $2\theta_{\min} / \max$ ($^\circ$)	2,0 / 55,0
Indexbereich h_{\min} / \max	-12 / 12
k_{\min} / \max	-14 / 13
l_{\min} / \max	-18 / 16
F(000)	960
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	2,295
Dichte D_x (g/cm^3)	2,457
R_{int}	0,1739
Strukturlösung / -verfeinerung	SHELXS-97 [143] und SHELXL-97 [144]
gemessene Reflexe	22150
unabhängige Reflexe	6184
beobachtete Reflexe	4217
σ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$
S_2 (beob. / sämtl. Daten)	0,953 / 0,953
R_1 "	0,0701 / 0,0906
wR_2 "	0,1763 / 0,1988
$\Delta\rho_{\min/\max}$ ($10^6 \text{ e}\cdot\text{pm}^{-3}$)	-1,365 / 1,483
Extinktionskoeffizient	0,0145(15)
Wichtung a / b	0,1217 / -
Anzahl Parameter	452

Tab. A3.6.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^{-4} pm²] von $Te(C_2F_3)_2(CO_2CF_3)_2$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Te1	0,44473(5)	0,88388(5)	0,16521(3)	0,0533(2)
O11	0,6177(6)	0,7101(6)	0,2643(4)	0,062(1)
C11	0,6970(9)	0,7545(9)	0,3036(6)	0,062(2)
O12	0,6792(7)	0,8732(7)	0,2912(5)	0,074(2)
C12	0,822(1)	0,632(1)	0,3749(8)	0,074(2)
F101	0,901(1)	0,549(1)	0,3353(6)	0,180(6)
F102	0,906(1)	0,674(1)	0,405(1)	0,231(8)
F103	0,7791(9)	0,560(1)	0,4475(6)	0,158(4)
O13	0,2374(6)	1,0000(6)	0,0844(4)	0,058(1)
C13	0,2388(8)	1,1001(9)	0,0025(6)	0,060(2)
O14	0,3362(6)	1,1364(6)	-0,0268(4)	0,063(1)
C14	0,094(1)	1,172(1)	-0,0609(7)	0,073(2)
F104	0,0849(7)	1,2832(8)	-0,1320(6)	0,127(3)
F105	0,0818(8)	1,082(1)	-0,1021(7)	0,134(3)
F106	-0,0164(6)	1,1965(7)	-0,0114(5)	0,094(2)
C15	0,3310(9)	0,8433(9)	0,2913(5)	0,059(2)
C16	0,2253(9)	0,802(1)	0,3026(6)	0,062(2)
F107	0,1615(6)	0,7842(6)	0,2341(4)	0,077(1)
F108	0,1615(6)	0,7759(6)	0,3844(4)	0,079(2)
F109	0,3899(6)	0,8566(6)	0,3680(3)	0,071(1)
C17	0,427(1)	0,7194(9)	0,1281(6)	0,061(2)
C18	0,4045(9)	0,7315(9)	0,0369(7)	0,061(2)
F110	0,3936(6)	0,8442(6)	-0,0398(4)	0,073(1)
F111	0,3932(6)	0,6321(6)	0,0117(4)	0,080(2)
F112	0,4372(6)	0,6024(5)	0,2028(4)	0,076(1)
Te2	0,59079(5)	0,12510(5)	0,34146(4)	0,0572(2)
O21	0,4454(6)	0,2887(6)	0,2184(4)	0,062(1)
C21	0,3554(8)	0,2502(8)	0,1840(6)	0,056(2)
O22	0,3575(7)	0,1325(6)	0,2049(5)	0,065(1)
C22	0,240(1)	0,3733(9)	0,1046(7)	0,064(2)
F201	0,1340(6)	0,3372(7)	0,0904(5)	0,085(2)
F202	0,1899(7)	0,4824(6)	0,1328(5)	0,094(2)
F203	0,2967(6)	0,4127(6)	0,0208(4)	0,078(1)
O23	0,7700(7)	0,0152(7)	0,4509(5)	0,068(2)
C23	0,7550(8)	-0,0825(9)	0,5266(6)	0,057(2)
O24	0,6507(6)	-0,1142(7)	0,5427(5)	0,074(2)
C24	0,8941(9)	-0,163(1)	0,5968(7)	0,068(2)
F204	0,8805(6)	-0,2719(6)	0,6707(4)	0,085(2)
F205	1,0062(6)	-0,2081(8)	0,5525(5)	0,097(2)
F206	0,9163(8)	-0,0810(8)	0,6374(6)	0,108(2)
C25	0,567(1)	0,293(1)	0,3876(7)	0,066(2)
C26	0,447(1)	0,388(1)	0,3891(7)	0,070(2)
F207	0,3197(6)	0,4011(5)	0,3589(4)	0,079(1)
F208	0,4390(7)	0,4937(6)	0,4172(4)	0,086(2)
F209	0,6887(6)	0,2966(6)	0,4193(4)	0,084(2)
C27	0,756(1)	0,160(1)	0,2518(7)	0,072(2)
C28	0,771(1)	0,269(2)	0,2025(9)	0,092(3)
F210	0,6805(7)	0,3858(8)	0,1932(5)	0,102(2)

F211	0,8869(9)	0,274(1)	0,1523(6)	0,132(3)
F212	0,8732(6)	0,0263(8)	0,2622(5)	0,102(2)

$$U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j A_{ij}$$

Tab. A3.6.3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-4} pm^2] von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_3)_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0,0566(3)	0,0576(3)	0,0477(3)	-0,0230(2)	0,0113(2)	-0,0197(2)
O11	0,066(3)	0,061(3)	0,052(3)	-0,019(3)	0,005(2)	-0,017(3)
C11	0,060(4)	0,071(5)	0,057(5)	-0,030(4)	0,011(4)	-0,019(4)
O12	0,069(4)	0,067(4)	0,088(5)	-0,033(3)	0,003(3)	-0,021(3)
C12	0,061(5)	0,083(6)	0,066(6)	-0,022(5)	0,002(4)	-0,017(5)
F101	0,142(7)	0,183(9)	0,097(6)	-0,048(6)	-0,008(5)	0,079(7)
F102	0,18(1)	0,097(6)	0,36(2)	-0,006(8)	-0,17(1)	-0,039(6)
F103	0,104(6)	0,193(9)	0,085(5)	0,021(6)	0,003(4)	-0,019(6)
O13	0,056(3)	0,062(3)	0,052(3)	-0,021(3)	0,007(2)	-0,019(2)
C13	0,056(4)	0,078(5)	0,044(4)	-0,027(4)	0,010(3)	-0,018(4)
O14	0,060(3)	0,064(3)	0,059(3)	-0,021(3)	0,016(3)	-0,019(3)
C14	0,058(5)	0,089(6)	0,058(5)	-0,028(5)	0,011(4)	-0,012(4)
F104	0,076(4)	0,123(6)	0,100(5)	0,030(4)	0,003(4)	-0,011(4)
F105	0,098(5)	0,179(8)	0,128(6)	-0,100(6)	-0,032(4)	-0,002(5)
F106	0,062(3)	0,118(5)	0,077(4)	-0,027(3)	0,014(3)	-0,013(3)
C15	0,061(4)	0,077(5)	0,040(4)	-0,027(4)	0,008(3)	-0,022(4)
C16	0,059(4)	0,081(5)	0,041(4)	-0,020(4)	0,012(3)	-0,021(4)
F107	0,076(3)	0,104(4)	0,067(3)	-0,038(3)	0,013(3)	-0,044(3)
F108	0,079(3)	0,096(4)	0,060(3)	-0,026(3)	0,022(3)	-0,033(3)
F109	0,076(3)	0,101(4)	0,053(3)	-0,038(3)	0,015(2)	-0,041(3)
C17	0,078(5)	0,059(4)	0,059(5)	-0,029(4)	0,018(4)	-0,032(4)
C18	0,074(5)	0,062(4)	0,067(5)	-0,036(4)	0,021(4)	-0,036(4)
F110	0,087(3)	0,084(3)	0,060(3)	-0,034(3)	0,015(2)	-0,038(3)
F111	0,098(4)	0,085(3)	0,080(3)	-0,048(3)	0,021(3)	-0,042(3)
F112	0,097(4)	0,063(3)	0,070(3)	-0,027(2)	0,018(3)	-0,032(3)
Te2	0,0596(3)	0,0666(4)	0,0494(3)	-0,0234(3)	0,0111(2)	-0,0260(2)
O21	0,073(3)	0,064(3)	0,048(3)	-0,017(3)	0,004(3)	-0,026(3)
C21	0,059(4)	0,059(4)	0,049(4)	-0,026(3)	0,007(3)	-0,013(3)
O22	0,070(3)	0,062(3)	0,065(4)	-0,026(3)	0,005(3)	-0,023(3)
C22	0,067(5)	0,067(5)	0,066(5)	-0,032(4)	0,012(4)	-0,026(4)
F201	0,067(3)	0,096(4)	0,086(4)	-0,025(3)	0,001(3)	-0,030(3)
F202	0,099(4)	0,077(3)	0,087(4)	-0,038(3)	-0,005(3)	-0,001(3)
F203	0,084(3)	0,083(3)	0,062(3)	-0,024(3)	0,005(3)	-0,028(3)
O23	0,066(3)	0,072(4)	0,063(4)	-0,020(3)	0,006(3)	-0,026(3)
C23	0,054(4)	0,064(4)	0,052(4)	-0,024(4)	0,017(3)	-0,017(3)
O24	0,057(3)	0,080(4)	0,072(4)	-0,014(3)	0,015(3)	-0,027(3)
C24	0,060(5)	0,076(5)	0,060(5)	-0,027(5)	0,013(4)	-0,016(4)
F204	0,075(3)	0,085(4)	0,069(3)	-0,010(3)	0,002(3)	-0,017(3)
F205	0,061(3)	0,123(5)	0,082(4)	-0,031(4)	0,013(3)	-0,010(3)
F206	0,108(5)	0,102(4)	0,114(5)	-0,047(4)	-0,031(4)	-0,025(4)
C25	0,070(5)	0,079(5)	0,058(5)	-0,033(4)	0,014(4)	-0,031(4)

C26	0,080(6)	0,080(6)	0,057(5)	-0,034(4)	0,013(4)	-0,029(5)
F207	0,076(3)	0,081(3)	0,077(3)	-0,034(3)	0,017(3)	-0,021(3)
F208	0,111(4)	0,089(4)	0,076(4)	-0,047(3)	0,015(3)	-0,040(3)
F209	0,086(4)	0,107(4)	0,077(3)	-0,050(3)	0,005(3)	-0,040(3)
C27	0,073(5)	0,100(7)	0,061(5)	-0,031(5)	0,032(4)	-0,052(5)
C28	0,095(8)	0,120(9)	0,076(7)	-0,045(7)	0,029(6)	-0,049(7)
F210	0,079(4)	0,115(5)	0,085(4)	-0,019(4)	0,025(3)	-0,022(4)
F211	0,113(5)	0,228(9)	0,087(5)	-0,062(5)	0,049(4)	-0,100(6)
F212	0,074(3)	0,164(6)	0,109(5)	-0,089(5)	0,042(3)	-0,054(4)

$$U_{ij} = e^{[-2\pi(h^2a^2U_{11}+\dots+2hka^*b^*U_{12})]}$$

Tab. A3.6.4: Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°] von Te(C₂F₃)₂(CO₂CF₃)₂

Atom1	Atom1	Abstand	Atom1	Atom1	Atom3	Winkel
Te1	C15	2,116(8)	C17	Te1	O13	83,5(3)
Te1	C17	2,126(8)	C15	Te1	O11	82,4(3)
Te1	O13	2,143(5)	C17	Te1	O11	80,5(3)
Te1	O11	2,153(5)	O13	Te1	O11	159,0(2)
Te2	C25	2,116(9)	C11	O11	Te1	110,6(5)
Te2	C27	2,121(8)	C13	O13	Te1	112,6(5)
Te2	O23	2,136(6)	C16	C15	Te1	127,6(6)
Te2	O21	2,153(6)	F109	C15	Te1	112,1(6)
			C18	C17	Te1	122,6(6)
			F112	C17	Te1	116,4(6)
			C25	Te2	C27	93,4(4)
			C25	Te2	O23	84,0(3)
			C27	Te2	O23	80,4(3)
			C25	Te2	O21	82,6(3)
			C27	Te2	O21	85,7(3)
			O23	Te2	O21	160,1(3)
			C21	O21	Te2	114,2(5)
			C23	O23	Te2	115,0(5)
			C26	C25	Te2	125,6(7)
			F209	C25	Te2	115,2(6)
			C28	C27	Te2	129,4(9)
			F212	C27	Te2	111,5(6)

Erklärung

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

Alexander Freiherr von Foullon

Lebenslauf

Name : Freiherr von Foullon

Vorname : Alexander

Familienstand : verheiratet
eine Tochter

Geburtsdatum : 22.12.1975

Geburtsort : Solingen

Schulen : 1982 – 1985 Grundschule Sternstraße in Solingen
1985 – 1986 Grundschule Sandberg in Monheim
1986 – 1995 Otto-Hahn-Gymnasium in Monheim
Abschluss mit der Allgemeinen Hochschulreife

Zivildienst : Dez. 1995 – Dez. 1996 in der forensischen Abteilung der
Rheinischen Kliniken Langenfeld

Studium : seit dem Wintersemester 1997/98 Studium der Chemie
(Studienziel Diplom) an der Universität zu Köln;
Vordiplomsprüfungen im Okt. 2000;
Diplomprüfungen im Mai 2005;
Diplomarbeit von Juni – Dez. 2005
seit Jan. 2006 Dissertation am Institut für Anorganische
Chemie der Universität zu Köln unter Leitung von
Prof. Dr. D. Naumann