

**Neue Untersuchungen
zur Chemie von
Bis(pentafluorethyl)tellur und Bis(trifluormethyl)tellur**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Wolfgang Krebber

aus Kaufbeuren

Köln 2002

Berichterstatter: Prof. Dr. D. Naumann

Prof. Dr. J. Hahn

Tag der mündl. Prüfung: 10.12. 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1998 bis Oktober 2002 am Lehrstuhl II des Instituts für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. D. Naumann

angefertigt, dem ich für die interessante Themenstellung, die wertvollen Anregungen und die stetige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen möchte.

Herrn Prof. Dr. J. Hahn

danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dipl. Chem. H. Scherer für die Anfertigung der NMR-Spektren zur Vorzeichenbestimmung, Herrn Dr. W. Tyrra für die Durchsicht des Manuskriptes und Herrn Dr. Hoge für die ständige Diskussionsbereitschaft.

Mein Dank gilt weiterhin allen Mitarbeitern des Lehrstuhls und allen Angehörigen des Arbeitskreises, vor allem meinen Laborkollegen für das überaus angenehme Arbeitsklima.

Abkürzungsverzeichnis

d	Tag(e)
h	Stunde(n)
nb	nicht bestimmbar
R _f	Perfluoraryl-oder Perfluoralkyl-Gruppe
RT	Raumtemperatur
X	Halogen
KP	Kochpunkt

Lösungsmittel:

DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
THF	Tetrahydrofuran

Reagentien:

PNP	Bis(triphenylanylid)ammonium
TAS	Tris(dimethylamino)sulfonium

NMR-Spektren:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
quin	Quintett
spt	Septett
m	Multiplett
br	breit

Schwingungsspektren:

vs	sehr stark (very strong)
s	stark (strong)
ms	mittelstark (medium strong)
m	mittel (medium)
w	mittelschwach (medium weak)
vw	sehr schwach (very weak)
b	breit (broad)
sh	Schulter (shoulder)
δ_{as}	asymmetrische Deformationsschwingung
δ_s	symmetrische Deformationsschwingung
v_{as}	asymmetrische Streckschwingung
v_{anti}	antisymmetrische Streckschwingung
rock	rocking

Für Julia

Kurzzusammenfassung

Bei den Reaktionen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ mit Halogenidionen-Donatoren konnten neue, bisher nicht beschriebene Verbindungen des Typs $\text{M}[(\text{R}_f)_2\text{TeX}]$ ($\text{M} = [\text{Ph}_4\text{P}], [\text{PNP}], [18\text{-Kr-6K}], \text{Cs}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) dargestellt werden. Eine Isolierung und Charakterisierung gelang in den Fällen $[\text{PNP}][(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]$ und $[\text{PNP}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}]$.

In Analogie zu früheren Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß Wechselwirkungen von Bis(perfluoralkyl)tellur mit Lewis-Basen im ^{19}F -NMR-Spektrum zu Hochfeldverschiebungen des $\alpha\text{-CF}_2$ -Signals der Perfluoralkyl-Gruppen führen.

Der entgegengesetzte Gang der $^2\text{J}(^{125}\text{Te}\text{-}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ bei Wechselwirkungen mit Lewis-Basen kann mit unterschiedlichen Vorzeichen der jeweiligen Kopplungskonstanten erklärt werden. Die $^1\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F})$ - und die $^2\text{J}(^{125}\text{Te}\text{-}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ werden größer, die $^2\text{J}(^{125}\text{Te}\text{-}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ verkleinert sich.

Es wurden auch Oxidationsreaktionen von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ mit Halogenen und Bleitetraacetat durchgeführt.

Sowohl bei der Fluorierung mit elementarem Fluor, als auch bei Verwendung von XeF_2 wurde $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ erhalten. Ein Überschuß an XeF_2 führt ebenso zur Zersetzung der Verbindung wie zu drastische Bedingungen bei der Verwendung von Elementarfluor

$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$ konnte ab einer Chlor/Stickstoff-Verdünnung von 1:6 in reiner Form erhalten werden. Die Einleitung stärker konzentrierter Chlor-Stickstoffgemische führte zur Bildung von $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeCl}_3$ als Nebenprodukt.

Bei der Bromierung bildete sich ein Gemisch aus $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeBr}_2$ und $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeBr}_3$.

Mit Bleitetraacetat findet eine Oxidation zu $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ und $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Te}(\text{OAc})_3$ statt. Die Reaktion verläuft deutlich langsamer als die entsprechenden oxidativen Halogenierungen.

Die Versuche zur Umsetzung von Bis(perfluoralkyl)tellurdifluoriden mit Fluoridionen-Donatoren führten in den untersuchten Fällen zu einem Perfluoralkyltetrafluorotellurat.

Abstract

The reactions of $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ and $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ with halide donors yield the new compounds $\text{M}[(\text{R}_f)_2\text{TeX}]$ ($\text{M} = [\text{Ph}_4\text{P}], [\text{PNP}], [18\text{-Cr-6K}], \text{Cs}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$). Best results were obtained using $[\text{PNP}]\text{Cl}$.

Analogous to former investigations it could be shown that interactions of $\text{Te}(\text{R}_f)_2$ with Lewis-bases cause a shift to higher field in ^{19}F -NMR-spectra.

The opposite course of the coupling constants of $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ and $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ interacting with Lewis-bases is explained by different signs of the coupling constants of the compounds. The $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ - and the $^2\text{J}(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ -coupling constants of $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ increase, the $^2\text{J}(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ -coupling constant of $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ decreases.

$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ was also oxidized with halogens and lead tetraacetate.

Fluorination with elemental fluorine and XeF_2 yields $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$. Excess XeF_2 and too hard conditions while fluorinating with elemental fluorine lead to decomposition.

$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$ was obtained using a 1:6 mixture of Cl_2 and nitrogen. Higher concentrated chlorine yields $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeCl}_3$ as a by-product.

Reaction with bromine yields a mixture of $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeBr}_2$ and $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeBr}_3$.

Oxidation with lead tetraacetate gives $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ and $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Te}(\text{OAc})_3$. The reaction is significantly slower than those with halogens.

Reactions of $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ and $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ with fluoride-donors form $[\text{R}_f\text{TeF}_4]^-$ as the main product.

Inhalt

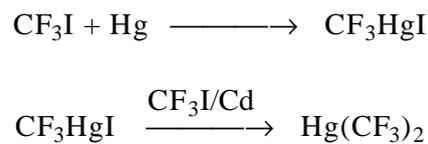
1.0.0.0 Einleitung	1
2.0.0.0 Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse	4
2.1.0.0 Darstellung von Bis(pentafluorethyl)tellur	4
2.2.0.0 Die Reaktion von Pentafluoriodethan mit [(18-Krone-6)K]Cl	8
2.3.0.0 Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Chloridionen-Donatoren	10
2.3.1.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Kaliumchlorid	11
2.3.2.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit [(18-Krone-6)K]Cl	11
2.3.2.1 Reaktionen in Dichlormethan	11
2.3.2.2 Reaktion ohne Lösungsmittel	14
2.3.2.3 Reaktion in Acetonitril	15
2.3.3.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Tetraphenylphosphoniumchlorid	17
2.3.4.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit [PNP]-Chlorid	19
2.4.0.0 Reaktionen von Bis(trifluormethyl)tellur mit Chloridionen-Donatoren	22
2.4.1.0 Umsetzung von Bis(trifluormethyl)tellur mit Tetraphenylphosphoniumchlorid	22
2.4.2.0 Umsetzung von Bis(trifluormethyl)tellur mit [PNP]-Chlorid	24
2.5.0.0 Umsetzung von Bis(trifluormethyl)tellur mit Cäsiumfluorid	26
2.6.0.0 Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Fluoridionen-Donatoren	28
2.6.1.0 Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)tellur mit [(18-Krone-6)K]F	28
2.6.2.0 Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Cäsiumfluorid	29
2.7.0.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit [(18-Krone-6)K]CN	33
2.8.0.0 Vorzeichenbestimmung von $^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ für $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$	35
2.9.0.0 Oxidationsreaktionen	40
2.9.1.0 Oxidation von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Xenondifluorid	40
2.9.2.0 Oxidation von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Fluor	41
2.9.3.0 Oxidation von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Chlor	42
2.9.4.0 Oxidation von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Brom	43
2.9.5.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Bleitetraacetat	44

2.10.0.0 Reaktionen von Bis(perfluoralkyl)tellurdifluoriden mit Fluoridionen-Donatoren	46
2.10.1.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellurdifluorid mit [TAS]F	46
2.10.1.1 Reaktion in Acetonitril	46
2.10.1.2 Reaktion in Dichlormethan	48
2.10.2.0 Umsetzung von Bis(trifluormethyl)tellurdifluorid mit Cäsiumfluorid	49
2.11.0.0 Gegenüberstellung der NMR-Daten von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ und ihrer Derivate	51
3.0.0.0 Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	54
4.0.0.0 Meßgeräte und Meßmethoden	57
5.0.0.0 Experimenteller Teil	59
5.1.0.0 Darstellung von Bis(pentafluorethyl)tellur	59
5.2.0.0 Die Reaktion von Pentafluoriodethan mit [(18-Krone-6)K]Cl	62
5.3.0.0 Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Chloridionen-Donatoren	63
5.3.1.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Kaliumchlorid	63
5.3.2.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit [(18-Krone-6)K]Cl	65
5.3.2.1 Reaktionen in Dichlormethan	65
5.3.2.2 Reaktion ohne Lösungsmittel	68
5.3.2.3 Reaktion in Acetonitril	69
5.3.3.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Tetraphenylphosphoniumchlorid	70
5.3.4.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit [PNP]-Chlorid	72
5.4.0.0 Reaktionen von Bis(trifluormethyl)tellur mit Chloridionen-Donatoren	75
5.4.1.0 Umsetzung von Bis(trifluormethyl)tellur mit Tetraphenylphosphoniumchlorid	75
5.4.2.0 Umsetzung von Bis(trifluormethyl)tellur mit [PNP]Cl	76
5.5.0.0 Umsetzung von Bis(trifluormethyl)tellur mit Cäsiumfluorid	80
5.6.0.0 Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Fluoridionen-Donatoren	81
5.6.1.0 Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)tellur mit [(18-Krone-6)K]F	81
5.6.2.0 Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Cäsiumfluorid	82
5.7.0.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit [(18-Krone-6)K]CN	88
5.8.0.0 Vorzeichenbestimmung von $^2\text{J}(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ für $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$	90

5.9.0.0 Oxidationsreaktionen	91
5.9.1.0 Oxidation von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Xenondifluorid	91
5.9.2.0 Oxidation von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Fluor	92
5.9.3.0 Oxidation von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Chlor	94
5.9.4.0 Oxidation von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Brom	95
5.9.5.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Bleitetraacetat	97
5.10.0.0 Reaktionen von Bis(perfluoralkyl)tellurdifluoriden mit Fluoridionen-Donatoren	99
5.10.1.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellurdifluorid mit [TAS]F	99
5.10.1.1 Reaktionen in Acetonitril	99
5.10.1.2 Reaktion in Dichlormethan:	103
5.10.2.0 Umsetzung von Bis(trifluormethyl)tellurdifluorid mit Cäsiumfluorid	104
6.0.0.0 Zusammenfassung	105
7.0.0.0 Literaturverzeichnis	107

1.0.0.0 Einleitung

Die Geschichte der Perfluororganoelement-Chemie reicht zurück bis in die Vierziger Jahre des 20. Jahrhunderts. Damals gelang Banks, Emeléus et al. die Synthese von Trifluoriodmethan [1]. Perfluoriodalkane erwiesen sich rasch als ideale Ausgangssubstanzen zur Darstellung von Perfluoralkylelement-Verbindungen. So gelang Emeléus und Haszeldine [2] 1949 die Synthese von Bis(trifluormethyl)quecksilber.

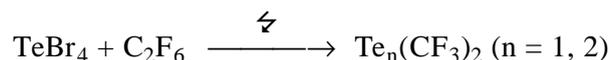


Seit den fünfziger Jahren sind auch Perfluoralkyl-Verbindungen von Elementen der sechsten Hauptgruppe bekannt. Darstellungen und Untersuchungen beschränkten sich jedoch zunächst auf Derivate mit Schwefel und Selen [3,4].

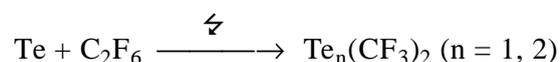
Erstmalig im Jahre 1963 beschrieben Bell, Pullman und West [5] einen Syntheseweg für Bis(trifluormethyl)ditellur, welcher auf der Bildung von CF_3 -Radikalen durch thermische Zersetzung von Hexafluoraceton und nachfolgender Reaktion der entstandenen Radikale mit einem Tellurspiegel beruht.



In der Folgezeit wurden verschiedene Perfluororgano-Tellur-Verbindungen dargestellt. Eingehende Untersuchungen unterblieben, da keine der beschriebenen Synthesen für Arbeiten im präparativen Maßstab geeignet war. So erhielten Lagow et al. [6] Bis(trifluormethyl)mono- und -ditellur durch Reaktion von Tellurtetrabromid mit CF_3 -Radikalen, die aus Hexafluorethan erzeugt wurden.



Vier Jahre später beschrieben Lagow und Mitarbeiter [7] eine entsprechende Umsetzung, ausgehend von elementarem Tellur.



Spätere Untersuchungen vergleichbarer plasmachemischer Darstellungen durch Schmeißer, Walter und Naumann [8] zeigten jedoch, daß die unter [6] und [7] beschriebenen Ausbeuten nicht reproduziert werden konnten.

1982 entwickelten Herberg und Naumann [9] ein Verfahren zur präparativen Darstellung von Bis(trifluormethyl)tellur. In einer Feststoffreaktion setzten sie Bis(trifluormethyl)quecksilber mit Tellurtetrachlorid um.



Die dabei gebildeten Nebenprodukte konnten durch Tieftemperaturkondensation abgetrennt werden. Auf diese Weise ließ sich $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ zum ersten Mal in größeren Mengen und in reiner Form erhalten und konnte nachfolgend eingehend untersucht werden. Bis(trifluormethyl)tellur ist eine oxidationsempfindliche Substanz, die mit Sauerstoff unter Bildung von $[(\text{CF}_3)_2\text{TeO}]_x$ reagiert [10].

Unter geeigneten Bedingungen kann $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ zu $(\text{CF}_3)_2\text{TeX}_2$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{ONO}_2$) oxidiert werden [10,11]. Ligandenaustauschreaktionen von $(\text{CF}_3)_2\text{TeX}_2$ mit Halogenen und Säureanhydriden liefern die entsprechenden Bis(trifluormethyl)tellurdihalogenide, sowie $(\text{CF}_3)_2\text{Te}(\text{OCOCF}_3)_2$ und $(\text{CF}_3)_2\text{Te}(\text{ONO}_2)_2$ [12].

Naumann und Wilkes [13] untersuchten 1988 die Bildung kationischer Verbindungen der Art $[(\text{CF}_3)_2\text{TeX}]^+$, sowie anionischer Verbindungen des Typs $[(\text{CF}_3)_2\text{TeX}_{2+n}]^{n-}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Während die Bildung von $[(\text{CF}_3)_2\text{TeF}]^+$ durch Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ mit BF_3 , AsF_5 und SbF_5 nachgewiesen werden konnte, wurden bei den Reaktionen von $(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}_2$ und $(\text{CF}_3)_2\text{TeBr}_2$ mit entsprechenden Halogenidionen-Akzeptoren lediglich Zersetzungsprodukte dedektiert.

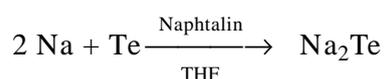
Die durch Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{TeX}_2$ mit Halogenidionendonatoren des Typs MX ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, (\text{CH}_3)_4\text{N}$; $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) gebildeten Trifluormethylhalogenotellurate zeigten eine deutliche Abnahme der thermischen Stabilität vom Trifluormethylfluoro- zum Trifluormethylbromotellurat. Auch einige längerkettige Perfluoralkylverbindungen des Tellur sind in der Vergangenheit verschiedentlich beschrieben worden. Sie sind jedoch bei weitem nicht so umfassend untersucht wie Bis(trifluormethyl)tellur und seine Derivate.

Bereits 1973 gelang Paige und Passmore [14] die Synthese von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ und $\text{Te}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ durch thermische Reaktion von $\text{Te}_4(\text{AsF}_6)_2$ mit Perfluorethen unter Druck.

1984 wurde von Naumann und Klein [15] ein allgemeines Darstellungsverfahren für Perfluororganotellur-Verbindungen entwickelt.

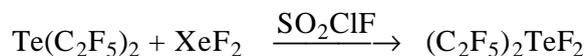


Neben der oben erwähnten Reaktion untersuchten Naumann und Klein ausgehend von $TeCl_4$ und $Hg(C_2F_5)_2$ einen zur Darstellung von $Te(CF_3)_2$ analogen Syntheseweg, wobei jedoch außer $Te(C_2F_5)_2$ eine Reihe von Nebenprodukten entstand. Eine andere Methode besteht in der Kondensation von C_2F_5I zu einer Suspension von Na_2Te in THF. Diese Vorgehensweise wurde zuerst von Higa und Harris [16] zur Synthese von Allyl- und Alkyltellur-Derivaten angewandt und 1993 von Lichenheim [17] auf die Darstellung von $Te(C_2F_5)_2$ übertragen.



Erste Untersuchungen zur Oxidation von $Te(C_2F_5)_2$ zu $(C_2F_5)_2TeX_2$ ($X = F, Cl, Br$) wurden 1974 von Passmore und Mitarbeitern durchgeführt [18]. Sie beschreiben unter anderem die Umsetzung von $Te(C_2F_5)_2$ mit ClF bei $-78^\circ C$, wobei eine Reihe von Verbindungen entstand, darunter $C_2F_5TeF_3$, $(C_2F_5)_2TeF_2$ sowie $C_2F_5TeClF_4$. $(C_2F_5)_2TeF_2$ wird als Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von $4^\circ C$ beschrieben.

1985 schließlich publizieren Passmore et al. [19] eine Synthese für $(C_2F_5)_2TeF_2$.



An gleicher Stelle werden die in [18] aufgeführten Daten für $(C_2F_5)_2TeF_2$ korrigiert, da sich herausgestellt hatte, daß statt eines Reinstoffes ein Produktgemisch aus $(C_2F_5)_2TeF_2$, $(C_2F_5)_2TeCl_2$ und $(C_2F_5)_2TeClF$ entstanden war.

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen zur Bildung von Perfluoralkylhalogenotelluraten ausgehend von $Te(R_f)_2$, bzw. $(R_f)_2TeF_2$ ($R_f = CF_3, C_2F_5$) vorgestellt.

Weiterhin wird das Oxidationsverhalten von $Te(C_2F_5)_2$ näher untersucht.

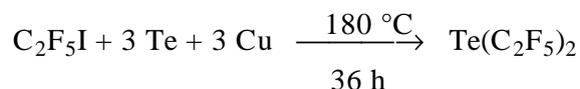
2.0.0.0 Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

2.1.0.0 Darstellung von Bis(pentafluorethyl)tellur

Bereits im Rahmen der Diplomarbeit [20] wurde das von Lichenheim [17] beschriebene Verfahren zur Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ über die Reaktion von Natriumtellurid mit Iodpentafluorethan in THF angewandt. Die auf diesem Weg synthetisierte Substanz war nicht frei von Nebenprodukten. Die Verunreinigungen des Rohproduktes von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ lassen sich zwar säulenchromatographisch abtrennen, die Entfernung des verwendeten Lösungsmittels THF ist jedoch auch durch eine Tieftemperaturkondensation nicht vollständig möglich, da sich die Siedepunkte von Bis(pentafluorethyl)tellur (KP 64 °C [17]) und Tetrahydrofuran(KP 65,4 °C [21]) nur um etwa 1 °C unterscheiden. Darüber hinaus neigen Bis(perfluoralkyl)tellur-Verbindungen aufgrund ihrer Lewis-Acidität zur Ausbildung stabiler 1:1-Addukte mit polaren Lösungsmitteln wie THF [22].

Die nachfolgende oxidative Halogenierung von auf diesem Weg gewonnenem Produkt ist problematisch, da die sich bildenden Bis(pentafluorethyl)tellurdihalogenide in THF gut löslich sind und somit die Weiterreaktion zu (Pentafluorethyl)tellurtrihalogeniden durch Abspaltung einer Pentafluorethylgruppe und Aufnahme eines weiteren Halogenatoms begünstigt wird.

Einen weiteren Syntheseweg stellt die Reaktion von elementarem Tellur mit Pentafluoriodethan bei Anwesenheit von Kupfer dar. Sie wurde erstmals 1996 von Beck, Haas, Herrendorf und Heuduk [23] veröffentlicht. Beck et al. beschreiben die Darstellung ausgehend von einem dreifachen Überschuß an Tellur und Kupfer, bezogen auf Pentafluoriodethan, in einem Bombenrohr.



Das Reaktionsgemisch wird 36 Stunden auf einer Temperatur von 180 °C gehalten. Die hierbei erzielten Ausbeuten werden mit 68%, bezogen auf $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ angegeben. Im Unterschied zur Veröffentlichung von Beck et al. wurde die Synthese in Young-Hahn-Gefäßen, welche in einem Ölbad erhitzt wurden, durchgeführt. Das für die Ansätze verwendete Kupfer wurde zuvor aktiviert. Die genaue Vorgehensweise ist in 5.1.0.0 beschrieben. Die Ansatzgrößen lagen zwischen 47 mmol und 188 mmol einer Mischung aus elementarem Tellur und Kupfer und 16,9 mmol, bzw 67,6 mmol Pentafluoriodethan.

Der Einsatz noch größerer Mengen Edukte ist bei der gewählten Reaktionsführung wenig sinnvoll, da das während der Reaktion entstehende Metallpulver-Salzgemisch zu einem festen Klumpen verklebt. Noch nicht umgesetztes Pentafluoriodethan kann so nicht mehr mit noch aktivem Metall in Kontakt gelangen und die Reaktion kommt daher zum Erliegen.

Der Reaktionsverlauf wurde im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht. Es stellte sich heraus, daß die Bildung von Bis(pentafluorethyl)tellur bereits ab einer Temperatur von 120 °C einsetzt.

Dies ist erkennbar an der Bildung eines gelben Dampfes, der sich an den kälteren Regionen des Reaktionsgefäßes in Form gelber Schlieren niederschlägt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit verläuft proportional zur Reaktionstemperatur.

Die erzielten Ausbeuten an Bis(pentafluorethyl)tellur liegen bei einer permanenten Temperatur von 140 °C nach 36 Stunden bei ca. 30 Prozent, während bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C bereits nach 24 Stunden Ausbeuten von etwa 40 bis 60 Prozent Reinsubstanz erhalten wurden. Eine weitere Ausbeutesteigerung war bei dieser Temperatur auch nach längeren Reaktionszeiten nicht möglich.

Das anschließend aus dem Reaktionsgemisch durch Tieftemperaturkondensation gewonnene Bis(pentafluorethyl)tellur enthält je nach Ansatz noch Pentafluoriodethan in unterschiedlichen Mengenanteilen, ist jedoch frei von weiteren Nebenprodukten. Pentafluoriodethan läßt sich durch zweimalige fraktionierte Kondensation vollständig abtrennen. Es wird jedoch auch immer eine geringe Menge Bis(pentafluorethyl)tellur mit ausgetragen, die sich nicht mehr aus dem Pentafluoriodethan isolieren läßt.

Zur Vermeidung dieser Ausbeuteverluste wurde bei einem weiteren Ansatz auf die fraktionierte Kondensation verzichtet. Statt dessen wurde das entstandene Gemisch aus Bis(pentafluorethyl)tellur und Pentafluoriodethan in ein leeres Reaktionsgefäß einkondensiert, erneut mit Tellur- und Kupferpulver versetzt und 12 Stunden auf 180 °C gehalten, um das verbliebene Pentafluoriodethan zu Bis(pentafluorethyl)tellur umzusetzen. Das nun deutlich rötlich gefärbte Produkt enthielt neben Resten von nach wie vor vorhandenem Pentafluoriodethan Anteile von Bis(pentafluorethyl)ditellur, sowie kleine Mengen weiterer, nicht eindeutig bestimmbarer Zersetzungsprodukte (siehe Tabelle 4). Bei der von Beck et al. [23] gewählten Reaktionsführung tritt eine Weiterreaktion von Bis(pentafluorethyl)tellur zu Bis(pentafluorethyl)ditellur erst bei einer über 36 Stunden hinausgehenden Reaktionsdauer oder einer Reaktionstemperatur von 200 °C ein.

Im beschriebenen Versuch wurde die Gesamtreaktionszeit von 36 Stunden zwar nicht überschritten, der Zusatz von frischem Tellur- und Kupferpulver begünstigt jedoch offenbar die Entstehung von Bis(pentafluorethyl)ditellur.

Die gebildete Ditellur-Verbindung lässt sich ebenfalls über eine fraktionierte Destillation abtrennen [23], eine nennenswerte Steigerung der Ausbeute wird mit dieser Aufarbeitungsvariante jedoch nicht erreicht. Aus diesem Grund wurde bei allen folgenden Ansätzen die Methode der fraktionierten Kondensation beibehalten.

Zur Überprüfung der Reinheit wurde von dem gewonnenen Bis(pentafluorethyl)tellur ein Gasphasen-IR-Spektrum erstellt und mit dem IR-Spektrum von Pentafluoriodethan verglichen. Außerdem wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, sowie zur weitergehenden Charakterisierung ein Raman-Spektrum aufgenommen.

Das IR-Spektrum des Bis(pentafluorethyl)tellur zeigt Übereinstimmung mit den von Beck et al. [23] ermittelten Daten.

Bis(pentafluorethyl)tellur besitzt einen Schmelzpunkt von -114 °C , und einen Siedepunkt von 64 °C [17].

Auch die NMR-Spektren stimmen mit den bislang publizierten Werten überein [14, 17; 23] (siehe Tabelle 1).

Es gelang außerdem, ein hochaufgelöstes ^{125}Te -NMR-Spektrum in Dichlormethan aufzunehmen (Tab. 2).

Erwartet wird ein Septett (je zwei CF_3 -Gruppen) vom Quintett (je zwei CF_2 -Gruppen), also eine Aufspaltung in 35 Linien. Von diesen sind 21 im Spektrum zu erkennen. Die übrigen Signale liegen aufgrund ihrer geringen Intensität im Bereich des Grundrauschens (siehe Abb. 1).

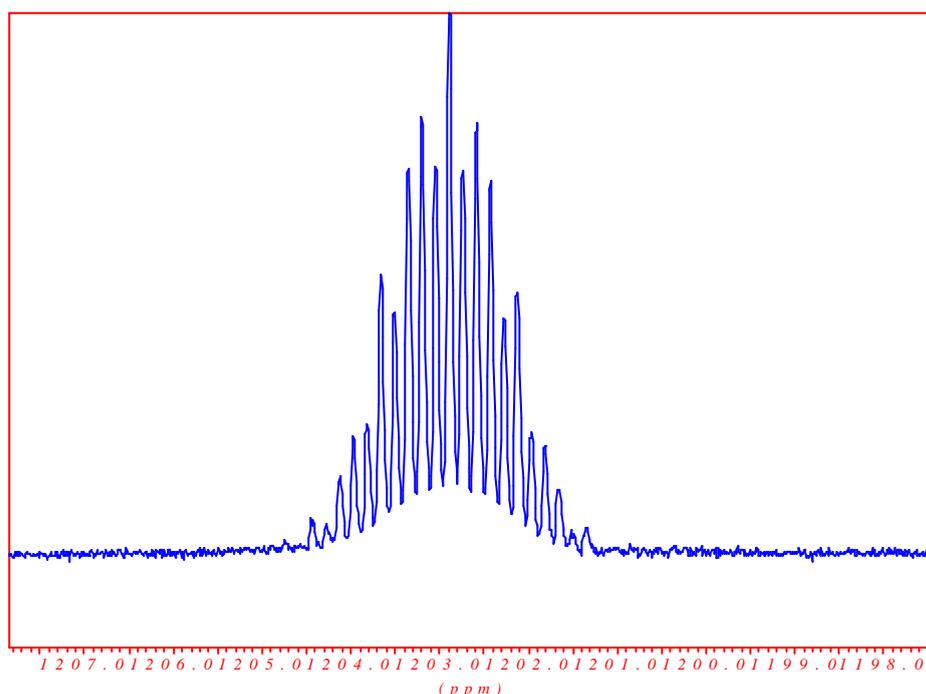
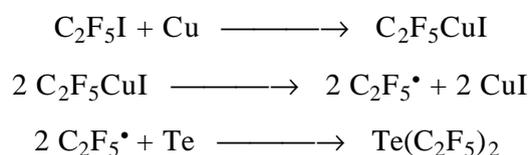


Abb. 1 ^{125}Te -NMR-Spektrum von Bis(pentafluorethyl)tellur in CH_2Cl_2 ; RT

Der Mechanismus der beschriebenen Reaktion ist bisher nicht vollständig geklärt. Der große Überschuss an Kupfer ist nötig, um das bei der Reaktion freiwerdende Iod in Form von Kupferiodid zu binden. Auf der anderen Seite ist das zugesetzte Kupfer direkt an der Reaktion beteiligt. Untersuchungen eines in Dichlormethan suspendierten Gemisches von Kupferpulver und Pentafluorideethan welches zuvor auf 180 °C erhitzt worden war, erbrachten keine NMR-spektroskopischen Hinweise auf eine erfolgte Reaktion zwischen den beiden Substanzen. J. Mehrabani [24] fand bei einer analogen Umsetzung im ^{19}F -NMR-Spektrum jedoch Hinweise auf die Bildung von C_4F_{10} . Diese Verbindung kann nur über eine Reaktion zweier C_2F_5 -Radikale entstanden sein.

Für die Bildung von Bis(pentafluorethyl)tellur läßt sich somit folgender (Teil-)Mechanismus postulieren:



Der Kettenabbruch erfolgt u.a. durch Radikaldimerisierung, wodurch sich die Entstehung von C_4F_{10} (siehe [24]) erklären lässt.

Die obige Formulierung folgt dem Modell des Single Electron Transfer (SET) nach Kornblum [25], der auch von Lichenheim für die von ihr beschriebene Darstellung formuliert wird [17].

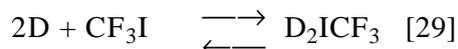
Denkbar ist auch die intermediäre Bildung von Kupfer(I)-Verbindungen des Typs CuC_2F_5 , bzw. $\text{Cu}(\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$. Diese sind als effektive Pentafluorethylierungsreagentien bekannt [26].

2.2.0.0 Die Reaktion von Pentafluoriodethan mit [(18-Krone-6)K]Cl

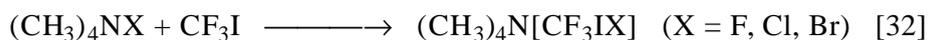
In Vorversuchen waren Proben von Bis(pentafluorethyl)tellur, welche noch Anteile an C_2F_5I enthielten, mit [(18-Krone-6)K]Cl versetzt worden. Es stellte sich die Frage, inwieweit das mit Kronenether komplexierte KCl mit Pentafluoriodethan reagiert.

Das Verhalten des homologen CF_3I gegenüber Donor-Molekülen wurde in der Vergangenheit bereits mehrfach untersucht. So beschreiben Cheetham und Pullin [27, 28, 29] u.a. die Bildung von 1:1-Addukten von CF_3I mit Trimethylamin.

Ähnliche Untersuchungen mit einer Reihe weiterer Donor-Moleküle wurden von Spaziante und Gutmann [30] durchgeführt. Die chemische Verschiebung des Signals für CF_3I im ^{19}F -NMR-Spektrum verläuft proportional zur Donorzahl [31, 32] des verwendeten Lösungsmittels und ist darüber hinaus abhängig von der CF_3I -Konzentration. So beträgt die Verschiebung für reines CF_3I -5,15 ppm, während sie in Acetonitril um 3 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Die maximale Hochfeldverschiebung tritt bei einem molaren Verhältnis von Donor zu CF_3I von 2:1 ein.

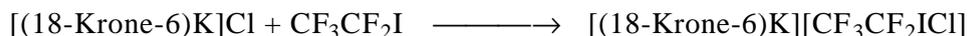


1996 beschreiben Minkwitz, Bröchler und Berkei [33] die Darstellung von Trifluormethylhalogeniodaten(I) indem sie entsprechende Tetramethylammoniumsalze bei tiefer Temperatur mit CF_3I umsetzen.



Die vorgenannten Untersuchungen belegen den Lewis-sauren Charakter von Iodtrifluormethan.

Auch C_2F_5I ist eine Substanz mit Lewis-sauren Eigenschaften und interagiert daher mit Donor-Verbindungen ähnlich wie CF_3I . Die Umsetzung mit der Lewis-Base [(18-Krone-6)K]Cl sollte daher gemäß



zum (Pentafluorethyl)chloriodat führen.

Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in Lösung sollten im ^{19}F -NMR-Spektrum deutlich werden. Erwartet wird eine Hochfeldverschiebung vor allem des Signals der CF_2 -Gruppierung.

Zu diesem Zweck wurde Pentafluoriodethan auf Acetonitril kondensiert und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ im molaren Verhältnis 1:1 mit $[(18\text{-Krone-6})\text{K}]\text{Cl}$ versetzt. Das von der entstandenen Lösung aufgenommene ^{19}F -NMR-Spektrum (Kap. 5.2.0.0, Tab. 5a) weist zwei Signale auf.

Während das Signal der CF_3 -Gruppierung eine nahezu unveränderte Lage ($-84,6\text{ ppm}$) gegenüber der Verschiebung des reinen $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ ($-84,9\text{ ppm}$) aufweist, liegt das Signal für die CF_2 -Gruppe deutlich hochfeldverschoben bei $-77,7\text{ ppm}$ ($\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$: $-66,1\text{ ppm}$). Die $^1\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante der CF_2 -Gruppe ist mit $317,7\text{ Hz}$ um $2,4\text{ Hz}$ größer als die des $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ ($315,3\text{ Hz}$). Die $^1\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F})$ -Kopplung der CF_3 -Gruppe ist mit $284,3\text{ Hz}$ um $0,5\text{ Hz}$ kleiner ($\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$: $284,8\text{ Hz}$).

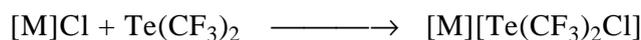
Da die elektronische Beeinflussung der CF_3 -Gruppe durch den Donor-Liganden wesentlich geringer ist als bei der am Zentralatom gebundenen CF_2 -Gruppierung, liegt dieser Wert im erwarteten Bereich. Es kommt im Reaktionsgemisch zu der erwarteten Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten, welche zur Bildung eines Pentafluorethylchloroiodats in Lösung führt.

2.3.0.0 Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Chloridionen-Donatoren

Im Rahmen seiner Untersuchungen zu Trifluormethylierungsreaktionen mittels Trimethyl(trifluormethyl)silikat unter Fluorid-Katalyse gelang Kirij et al. [34] die Darstellung eines Tris(trifluormethyl)tellurats (II), ausgehend von Bis(trifluormethyl)tellur, $[M]F$ ($M = \text{TAS}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$) und Trimethyl(trifluormethyl)silan. Bei Kristallisationsversuchen fanden sich statt der erwarteten Verbindung jedoch Kristalle, die von $[M][\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}]$ stammten. Aufgrund von Verunreinigungen des eingesetzten Trimethyltrifluormethylsilans mit Trimethylchlorsilan bildet sich vermutlich $[M]Cl$ gemäß



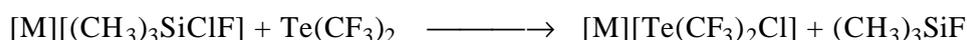
Das entstandene Chlorid reagiert mit Bis(trifluormethyl)tellur zum Chlorotellurat(II):



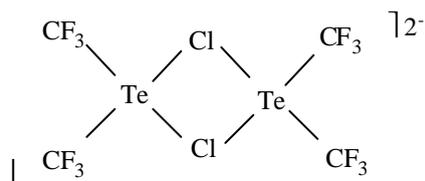
Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung von $[M][(\text{CH}_3)_3\text{SiClF}]$:



Bei der Weiterreaktion mit $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ entsteht das Chlorotellurat(II):



Die kristallographischen Untersuchungen zeigten, daß es sich um eine $\mu\text{-Cl}$ -verbrückte, dimere Verbindung handelt.



Anknüpfend an die bereits bekannten Erkenntnisse zum Donor-Akzeptor-Verhalten von Bis(trifluor-methyl)tellur und die unter 2.2.0.0 beschriebenen Erfahrungen mit Pentafluoriodethan soll nun das Verhalten von Bis(pentafluorethyl)tellur gegenüber Chloridionen-Donatoren näher beleuchtet werden. In diesem Zusammenhang wurde auch die Reaktion von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit Chloriden näher untersucht.

Eine Schlüsselstellung bei der Synthese stabiler Tellurate der Form $\text{M}[(\text{R}_f)_2\text{TeCl}]$ kommt dem Kation M^+ des eingesetzten Chlorids MCl zu. Zum einen muß eine gewisse Löslichkeit im organischen Solvens gegeben sein, um überhaupt eine Reaktion zu ermöglichen, zum anderen hängt die Bildung und Stabilität eines Tellurates von den Eigenschaften des verwendeten Kations ab.

Aufgrund der Dissoziation des Salzes MCl in eine Lewis-Säure M^+ und eine Base Cl^- kommt es in Lösung zu einer Konkurrenzreaktion um Cl^- mit der Lewis-Säure $\text{Te}(\text{R}_f)_2$. Je schwächer die Lewis-Acidität des Kations ist, desto mehr wird sich das Gleichgewicht auf die Seite eines $[(\text{R}_f)_2\text{TeCl}]$ verschieben.

Untersucht wurden Reaktionen mit reinem KCl , $[(18\text{-Krone-6})\text{K}]\text{Cl}$, $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ und $[\text{PNP}]\text{Cl}$.

2.3.1.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Kaliumchlorid

Es wurden Versuche in Acetonitril und ohne Zusatz eines organischen Lösungsmittels durchgeführt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von KCl konnte keine Reaktion beobachtet werden (siehe Kap. 5.3.1.0, Tab. 6 - 8).

2.3.2.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit $[(18\text{-Krone-6})\text{K}]\text{Cl}$



2.3.2.1 Reaktionen in Dichlormethan

In einem ersten Schritt wurde KCl -Kronenether bei Raumtemperatur in Dichlormethan suspendiert. Nach der Zukondensation von Bis(pentafluorethyl)tellur bildet sich eine klare, gelbe Lösung. Ein von dieser Lösung aufgenommenes ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt deutliche Unterschiede zu dem des reinen Bis(pentafluorethyl)tellur in Dichlormethan.

So ist das Signal der CF₂-Gruppen um ca. 6 ppm zu höherem Feld verschoben (-91,0 ppm). Eine Änderung der Kopplungskonstanten ist in diesem Spektrum nicht ersichtlich. Die Hochfeldverschiebung des Signals ist sowohl bei tiefer, als auch bei Raumtemperatur unverändert zu beobachten.

Um auszuschließen, daß die beobachtete Verschiebung durch den Kronenether und nicht durch das Chlorid-Anion beeinflusst ist, wurde zu einer Dichlormethanolösung von Bis(pentafluorethyl)tellur Kronenether gegeben. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt in diesem Fall jedoch keinen Unterschied zu dem des reinen Edukts.

Die Hochfeldverschiebung wird also erwartungsgemäß durch eine starke Wechselwirkung zwischen dem Tellurkern und der zugesetzten Base, in diesem Fall [(18-Krone-6)K]Cl, hervorgerufen. Die Komplexierung des Kations mit Kronenether erhöht deutlich die Löslichkeit des Salzes in Dichlormethan, so daß eine Reaktion zwischen den beteiligten Komponenten stattfinden kann.

Gegenüberstellung der Daten von Te(C₂F₅)₂ und [(18-Krone-6)K][(C₂F₅)₂TeCl] in CH₂Cl₂ bei RT:

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung
-84,5	s	³ J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 28,3	1,5	Te(CF ₃ CF ₂) ₂
-85,6	s	² J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 50,9	1	Te(CF ₃ CF ₂) ₂
-84,0	s	nb	1,5	(CF ₃ CF ₂) ₂ TeCl ⁻
-91,0	s	nb	1	(CF ₃ CF ₂) ₂ TeCl ⁻

Die thermische Stabilität der gebildeten Verbindung in Lösung läßt vermuten, daß sie auch in isoliertem Zustand bei Raumtemperatur beständig ist. Daher wurde zunächst versucht, ein eventuelles Salz durch Zugabe von Pentan auszufällen. Tatsächlich bildet sich ein weißer Feststoff. Dieser ist in Dichlormethan löslich, zeigt aber im ¹⁹F-NMR-Spektrum keine Resonanzen. Die Vermutung, es handle sich um reinen Kronenether-KCl-Komplex wird durch ein aufgenommenes Massenspektrum gestützt, welches das für (18-Krone-6) typische Fragmentierungsmuster aufweist.

Eine vom Niederschlag angefertigte Elementaranalyse zeigte jedoch einen äußerst geringen Anteil an Kohlenstoff und Wasserstoff, der sich weder dem Kronenetherkomplex noch einem damit gebildeten Tellurat zuordnen läßt.

Dies lässt den Schluß zu, daß neben einem geringen Teil des eingesetzten Kronenethers große Mengen an KCl gefällt wurden (Das aus der Elementaranalyse errechnete molare Verhältnis liegt bei 1:25).

Die von der Fällung abpipettierte überstehende gelbe Lösung weist im ^{19}F -NMR-Spektrum lediglich zwei Fluorresonanzen auf, die dem Bis(pentafluorethyl)tellur zugeordnet werden können (-84,1 ppm CF_2 und -84,3 ppm CF_3).

Die gegenüber sonstigen Lösungsspektren vertauschten Signallagen der beiden CF-Gruppen erklären sich aus der hohen Konzentration von Bis(pentafluorethyl)tellur in der pentanhaltigen Phase [35]. Die Signallage der CF_2 -Gruppen wandert mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels und zunehmender Konzentration an Bis(pentafluorethyl)tellur zu tiefem Feld. Aus der Pentanlösung kristallisiert bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine weiße Substanz, die nach ihrer Isolierung und Lösen in Dichlormethan NMR-spektroskopisch untersucht wird. Auch diese Substanz zeigt keine Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum.

In einem weiteren Ansatz wurde versucht, das Tellurat durch Abkondensieren des Lösungsmittels zu isolieren. Auch hierbei wurde im Kondensat lediglich Bis(pentafluorethyl)tellur nachgewiesen, während der verbliebene Feststoff wiederum keine Fluorresonanzen im ^{19}F -NMR-Spektrum aufweist.

Die vom Rückstand erstellte CHN-Analyse ergab bezogen auf [(18-Krone-6)K]Cl zu niedrige prozentuale Anteile für Kohlenstoff und Wasserstoff, während sie für ein eventuell gebildetes Tellurat zu hoch liegen. Auch in diesem Fall scheint ein Teil des Kronenethers in Lösung geblieben zu sein.

2.3.2.2 Reaktion ohne Lösungsmittel

Da ein Chlorotellurat aus einer Lösung bisher nicht isoliert werden konnte, wurde auf den Zusatz eines Lösungsmittels verzichtet und der KCl-Kronenether-Komplex direkt in überschüssigem Bis(pentafluorethyl)tellur gerührt. Hierbei dient die Tellurverbindung selbst als Solvens.

Mit Hilfe einer Tieftemperaturkondensation wurde Bis(pentafluorethyl)tellur bis zur Gewichtskonstanz aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Eine Mengebilanz zeigt nur eine geringe Gewichtszunahme des Rückstandes, der jedoch noch gelblich gefärbt ist. Ein ^{19}F -NMR-Spektrum des in Dichlormethan gelösten Festkörpers zeigt sehr schwache Fluorresonanzen, deren Intensität nur wenig über der des zugesetzten Standards CCl_3F (ca. 0,1 ml) liegt. Das Signal der CF_2 -Gruppe ist gegenüber dem Eduktspektrum um 1,5 ppm zu hohem Feld verschoben. Kopplungen sind nicht ersichtlich.

Die Elementaranalyse liefert jedoch prozentuale Anteile an Kohlenstoff und Wasserstoff, die nahe an den für ein Bis(pentafluorethyl)chlorotellurat ermittelten Werten liegen.

2.3.2.3 Reaktion in Acetonitril

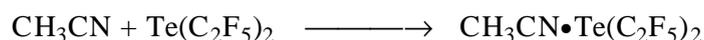
Auch in Acetonitril liefert eine Mischung von [(18-Krone-6)K]Cl und Bis(pentafluorethyl)tellur eine klare, gelbe Lösung. Im Gegensatz zu den Reaktionen in Dichlormethan kann aus der Acetonitril-Lösung mit Pentan kein Feststoff gefällt werden. Aus der pentanhaltigen Phase fällt beim Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kein Niederschlag aus. Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Lösung liefert Hinweise auf eine schwache Wechselwirkung mit dem Chlorid. Gegenüber dem Eduktspektrum ($-86,9\text{ ppm}$) ist das Signal der CF_2 -Gruppen um $2,1\text{ ppm}$ zu hohem Feld verschoben ($-89,0\text{ ppm}$). Kopplungen sind nicht erkennbar.

Gegenüberstellung der Daten von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ und [(18-Krone-6)K][$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}$] in CH_3CN bei RT:

δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Zuordnung
-84,0	s	1,5	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$
-86,9	s	1	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$
-84,6	s	1,5	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}]^-$
-89,0	s	1	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}]^-$

Die Lösung wird im Vakuum stark eingengt. Es verbleibt ein grünlicher, zähflüssiger Rückstand, der in Acetonitril gelöst wird. Das ^{19}F -NMR weist die gleichen Verschiebungen wie das oben erwähnte Spektrum auf.

Es liegt die Vermutung nahe, daß Bis(pentafluorethyl)tellur durch die im Überschuß vorliegende Lewis-Base Acetonitril gegen den KCl-Kronenether-Komplex abgeschirmt wird. Wie bereits von Dukat [22] für $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ beschrieben, bildet Bis(pentafluorethyl)tellur mit Acetonitril 1:1-Addukte.

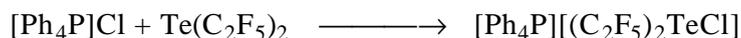


Dies erklärt das Ausbleiben eines Niederschlages bei Zusatz von Pentan und die vergleichsweise geringe Signalverschiebung im ^{19}F -NMR-Spektrum.

Aus den bisher gewonnenen Erkenntnissen lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen: Offenbar ist die Bildung eines Tellurates in Verbindung mit [(18-Krone-6)K]Cl und bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel nur in Lösung gegeben. Bei dem Versuch, das Tellurat zu isolieren, verschiebt sich das Gleichgewicht immer zur Seite des stabileren KCl. Auch der Kronenether vermag das Kalium in diesem Fall nicht ausreichend abzuschirmen.

Wird ein stark polares Lösungsmittel wie Acetonitril eingesetzt, verschiebt sich das Gleichgewicht in Lösung aufgrund von Adduktbildung mit dem Lösungsmittel in Richtung der neutralen Tellurverbindung. Isolierungsversuche durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum führen zu einer Substanz, die Hinweise auf das Vorliegen eines Chlorotellurats liefert, aber nicht vollständig lösungsmittelfrei erhalten werden kann.

2.3.3.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Tetraphenylphosphoniumchlorid



Aus den im letzten Abschnitt genannten Gründen soll die Umsetzung nun mit einem Salz erfolgen, dessen Kation eine geringere Lewis-Acidität als Kalium aufweist. 1995 beschrieben Ghassemzadeh, Harms und Dehnicke [35] Reaktionen von Diiodoacetylen mit Tetraphenylphosphoniumchlorid. Sie erhalten Salze der Form $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Cl}(\text{ICCl})_2]$.

Eine Lösung von $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ in Dichlormethan wird im Verhältnis 1:1 mit Bis(pentafluorethyl)tellur versetzt.

Ein ^{19}F -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigt eine starke Verschiebung der CF_2 -Resonanz zu hohem Feld (-92,3 ppm). Auch tritt eine deutliche Verkleinerung der $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstante von 50,9 Hz nach 39,6 Hz ein (siehe Abb. 2). Die CF_3 -Resonanz ist um 1 ppm zu tiefem Feld verschoben (-83,5 ppm). Die $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstante ist mit 25,1 Hz um 3,2 Hz kleiner als die der Neutralverbindung.

Gegenüberstellung der Daten von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ und $[\text{Ph}_4\text{P}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}]$ in CH_2Cl_2 bei RT:

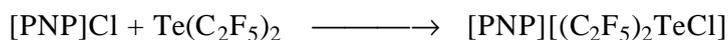
δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung
-84,5	s	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 28,3 $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ 286,1	1,5	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$
-85,6	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 50,9 $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ 319,7	1	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$
-83,5	s	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 25,1 $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ 286,2	1,5	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}]^-$
-92,3	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 39,6 $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ 315,7	1	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}]^-$

Wie bei der Umsetzung mit [(18-Krone-6)K]Cl in Dichlormethan verschiebt sich durch die Pentanzugabe das Gleichgewicht in Richtung der Ausgangsverbindungen. Eine Isolierung ist daher auf diese Weise nicht möglich.

In einem weiteren Schritt wurde versucht, durch allmähliches Einengen der Lösung bei Raumtemperatur unter Inertgasatmosphäre das Salz zu kristallisieren. Nach mehreren Wochen bildeten sich am Gefäßrand farblose, nadelförmige Kristalle. Diese wurden isoliert und röntgenstrukturanalytisch untersucht. Neben der eindeutig zu identifizierenden Struktur des $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ findet sich noch eine oktaedrische Komponente, deren Herkunft bisher nicht eindeutig geklärt werden konnte. Es finden sich jedoch keine Hinweise auf eingebautes Tellur.

Ein von den Kristallen aufgenommenes Massenspektrum zeigt im wesentlichen Fragmente von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$.

2.3.4.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit [PNP]-Chlorid



In einem weiteren Versuch wird statt Tetraphenylphosphonium Bis(triphenylanyliden)ammonium ([PNP]) als Kation eingesetzt.

Hierzu wird [PNP]-Chlorid in Dichlormethan suspendiert und im Anschluß Bis(pentafluorethyl)tellur zukondensiert. Nach etwa einer Stunde Rührens wird ein Teil der Lösung bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch untersucht. Auch bei dieser Reaktion ist im ^{19}F -NMR-Spektrum ein starker Hochfeldshift des Signals der CF_2 -Gruppen zu ähnlichen Werten wie bei der Umsetzung mit $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ zu beobachten (-93,5 ppm).

Auch die Größenordnungen der Kopplungen ($^2J(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 38,5 Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 25,1 Hz) sind mit denen des zuvor dargestellten $[\text{Ph}_4\text{P}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}]$ vergleichbar.

Das ^{125}Te -Spektrum der Verbindung weist ein breites Signal bei 1117,4 ppm auf.

Das Fluor-entkoppelte ^{13}C -Spektrum zeigt neben den Signalen der Phenyl-Gruppen zwei Linien bei 106,7 ppm (CF_2) und 119,0 ppm (CF_3).

Das nichtentkoppelte ^{13}C -Spektrum bestätigt die bereits im ^{19}F -NMR-Spektrum erkennbaren Fluor-Kohlenstoff-Kopplungen ($^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ 316 Hz (CF_2), $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ 286 Hz (CF_3)). Die $^2J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ -Kopplungen liegen bei 43,3 Hz (CF_2) und 64,6 Hz (CF_3).

Desweiteren sind im Spektrum im Bereich um 130 ppm die Verschiebungen zu erkennen, welche von den Kohlenstoffatomen des [PNP] stammen.

Gegenüberstellung der Daten von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ und $[\text{PNP}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}]$ in CH_2Cl_2 bei RT:

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung
-84,5	s	$^3\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{125}\text{Te})$ 28,3 $^1\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{13}\text{C})$ 286,1	1,5	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$
-85,6	s	$^2\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{125}\text{Te})$ 50,9 $^1\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{13}\text{C})$ 319,7	1	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$
-83,5	s	$^3\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{125}\text{Te})$ 25,1 $^1\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{13}\text{C})$ 286,2	1,5	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}]^-$
-93,5	s	$^2\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{125}\text{Te})$ 38,5 $^1\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{13}\text{C})$ 315,7	1	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}]^-$

Eine Isolierung der Verbindung gelingt durch Entfernung des Lösungsmittels bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum. Es wird eine fahlgelbe, bei Raumtemperatur stabile Substanz erhalten. Diese wird einer CHN-Analyse unterworfen. Die ermittelten Werte für die prozentualen Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff stimmen gut mit den für $[\text{PNP}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}]$ berechneten Werten überein.

Die Verbindung besitzt einen Zersetzungspunkt von $128\text{ }^\circ\text{C}$.

Zur weitergehenden Charakterisierung wurden IR- und Raman-Spektren aufgenommen (siehe Kap. 5.3.4.0, Tabelle 25).

Die nachfolgend aufgeführte Zuordnung der für das Anion $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}]^-$ relevanten Schwingungsbanden beruht auf Vergleich mit Literaturdaten [36, 37, 38]. Nicht alle Schwingungen sind in den Spektren erkennbar, da die teilweise sehr intensiven Banden des Kations $[\text{PNP}]^+$ einige charakteristische Bereiche überlagern.

Zuordnung der Banden von $[(C_2F_5)_2TeCl]^-$ im IR- und Raman-Spektrum:

Wellenzahl [cm^{-1}](Intensität)		Zuordnung
IR	Raman	
1302(s)	1313(3)	$\nu(C-F)$
1224(s)		$\nu_{as}(C-F)$ aus CF_3
	1161(4)	$\nu_{anti}(C-F)$ aus CF_2
1076(m)	1071(1)	$\nu(C-F)$
918(w)		$\nu(C-C)$
746(m)	739(6)	$\delta_s(C-F)$ aus CF_3
551(s)		$\delta_{as}(C-F)$ aus CF_3
	283(3)	$\nu(Te-C)$
	246(13)	$\nu(Te-Cl)$
	223(3)	$\nu_{rock}(C-F)$ aus CF_3
	202(17)	$\nu(Te-Cl)$

Im Raman-Spektrum sind zwei Banden bei 246 cm^{-1} und 202 cm^{-1} zu erkennen, die der Tellur-Chlor-Valenzschwingung zugeordnet werden und einen Hinweis auf einen salzartigen Aufbau der Verbindung liefern.

Kristallisationsversuche durch Aufkondensieren von Pentan auf eine Chloroform-Lösung von $[PNP][(C_2F_5)_2TeCl]$ im H-förmigen Röhrchen gelangen nicht.

Über die Struktur des Bis(pentafluorethyl)chlorotellurats kann daher noch keine endgültige Aussage getroffen werden. Aufgrund der Ähnlichkeit von Bis(trifluormethyl)tellur und Bis(pentafluorethyl)tellur ist unter Berücksichtigung der bisherigen Erkenntnisse davon auszugehen, daß $[(C_2F_5)_2TeCl]^-$ ebenso wie $[(CF_3)_2TeCl]^-$ im Feststoff als μ -chlorverbrücktes Dimer vorliegt [34].

Interessant ist die Tatsache, daß von den bisher eingesetzten Kationen [PNP] die am besten geeignete Substanz zur Darstellung und Isolierung eines entsprechenden Tellurats darstellt.

[PNP] bietet einerseits eine ausreichend schwache Koordinationssphäre, auf der anderen Seite ist [PNP] offenbar auch voluminös genug, um ein stabiles Salz mit $[(C_2F_5)_2TeCl]^-$ zu bilden.

2.4.0.0 Reaktionen von Bis(trifluormethyl)tellur mit Chloridionen-Donatoren

Wie bereits unter 2.3.0.0 erwähnt, wurde von Kirij et al. [34] die Existenz eines Bis(trifluormethyl)chlorotellurats in isolierter Form nachgewiesen. Die gezielte Darstellung eines solchen Salzes soll im Folgenden beschrieben werden. Auch in diesem Fall werden Chloride mit Kationen geringer Lewis-Acidität eingesetzt.

2.4.1.0 Umsetzung von Bis(trifluormethyl)tellur mit Tetraphenylphosphoniumchlorid

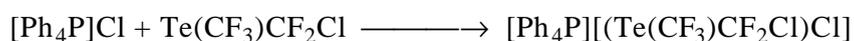


Zu einer Suspension von Tetraphenylphosphoniumchlorid in Dichlormethan wird Bis(trifluormethyl)tellur im Überschuß kondensiert. Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Lösung weist deutliche Unterschiede hinsichtlich Signallage und Betrag der Kopplungen gegenüber der Ausgangsverbindung auf. So ist das Hauptsignal bei -26,1 ppm um 4,8 ppm zu hohem Feld verschoben. Die $^2\text{J}(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ -Kopplung ist mit 104,2 Hz um 56,2 Hz größer als die von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$. Auch die $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ -Kopplung ist mit 357,3 Hz um 4,2 Hz größer als die des Bis(trifluormethyl)tellur.

Gegenüberstellung der Daten von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $[\text{Ph}_4\text{P}][(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]$ in CH_2Cl_2 bei RT:

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-21,3	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 48,0 $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ 353,1	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$
-26,1	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 104,2 $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ 357,3	$[\text{Ph}_4\text{P}][(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]$

Das Spektrum weist zwei weitere Signale bei -21,3 ppm (Quartett) und -25,0 ppm (Triplet) auf. Diese stammen von einer Reaktion gemäß



Die Verbindung $\text{Te}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{Cl}$ wird bereits von Herberg und Naumann [10] beschrieben. Sie entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Bis(trifluormethyl)tellur über die Umsetzung von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ mit TeCl_4 [9]. Wie aus einem ^{19}F -NMR-Spektrum des für die Reaktion eingesetzten $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ ersichtlich ist, ist $\text{Te}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{Cl}$ als Nebenprodukt vorhanden.

Die Lösung des Reaktionsgemisches wird im Vakuum vom Lösungsmittel und überschüssigem $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ befreit. Vom fahlgelben Feststoff wird eine CHN-Analyse angefertigt. Es zeigen sich deutliche Abweichungen zwischen den ermittelten und berechneten prozentualen Anteilen der Elemente, bezogen auf $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}]$. Dies liegt zum einen an der oben beschriebenen Verunreinigung, welche auch durch Isolierung des Feststoffes nicht abzutrennen ist, zum anderen an einer partiellen Zersetzung des Feststoffes in Richtung der Ausgangsverbindungen bei Raumtemperatur. Diese zeigt sich an einer allmählichen Entfärbung der hellgelben Substanz und der Bildung eines weißen Niederschlags an der oberen Glaswand des Schlenk-Gefäßes, in welchem die Substanz aufbewahrt wird.

Der Feststoff wird erneut in Dichlormethan gelöst und ein weiteres ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses weist hinsichtlich der Signallagen und Kopplungen noch größere Unterschiede zu den Daten von Bis(trifluormethyl)tellur auf. So beträgt die Verschiebung des Hauptsignals $-28,1$ ppm. Die Kopplungskonstanten betragen für $^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ $122,0$ Hz und für $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ $358,9$ Hz.

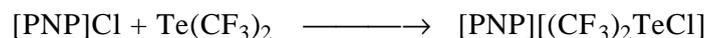
Auch die Signale von $[\text{Ph}_4\text{P}][(\text{Te}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{Cl})\text{Cl}]$ sind nach wie vor vorhanden und weisen ebenfalls eine Verschiebung zu hohem Feld nach $-24,1$ ppm (CF_2Cl) und $-26,4$ ppm (CF_3) auf. In diesem Spektrum sind auch die zugehörigen $^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ -Kopplungen mit $81,3$ Hz (CF_2Cl) und $137,3$ Hz (CF_3) ablesbar.

Das von Herberg und Naumann beschriebene $\text{Te}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{Cl}$ weist Signallagen bei $-14,4$ ppm (CF_2Cl) und $-22,4$ ppm (CF_3) auf. Die $^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ -Kopplungen werden mit $7,5$ Hz (CF_2Cl) und 44 Hz (CF_3) angegeben.

Die Unterschiede der spektroskopischen Daten vor und nach der Isolierung der Substanzen sind ein Beleg für die erwartete starke Abhängigkeit der Verschiebungen und Kopplungskonstanten vom Verhältnis der eingesetzten Reaktanden. Je stärker der Überschuss an Bis(trifluormethyl)tellur ist, desto schwächer zeigen sich Hochfeldverschiebungen und Vergrößerung der Kopplungen im Vergleich zur reinen Monotellurverbindung. Dies steht im Einklang mit den Untersuchungen von Dukat [22].

Die Maxima der Hochfeldverschiebungen und der Kopplungskonstanten der von ihm untersuchten $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ -Donor-Systeme finden sich bei den 1:1-Addukten.

2.4.2.0 Umsetzung von Bis(trifluormethyl)tellur mit [PNP]-Chlorid



Auf eine Lösung von [PNP]Cl in Dichlormethan wird ein Überschuß Bis(trifluormethyl)tellur kondensiert. Die oberhalb von -40 °C klare, gelbe Lösung wird bei 0 °C vom Lösungsmittel befreit und mit Pentan ausgewaschen. Vom Feststoff wird eine CHN-Analyse, sowie eine Elementaranalyse angefertigt. Die ermittelten prozentualen Anteile der einzelnen Elemente zeigen leichte Abweichungen zu den berechneten Werten, bezogen auf [PNP][(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]. Da die Analysen drei Tage nach der Isolierung der Substanz durchgeführt wurden, ist von einer partiellen Zersetzung der Substanz zu den Ausgangsverbindungen während der Lagerung bei Raumtemperatur auszugehen. Diese scheint jedoch deutlich langsamer zu verlaufen, als bei [Ph₄P][(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]. Die Raman und IR-Spektren zeigen weitgehend die intensiven Schwingungsbanden des Kations [PNP].

Eine Schmelzpunktsbestimmung der partiell zersetzten Substanz ergibt einen Zersetzungspunkt von 104 °C.

Der Feststoff wird erneut in Dichlormethan gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Die ermittelten Daten werden im Folgenden mit denen von Te(\text{CF}_3)_2 [9] verglichen.

Die Signallage im ¹⁹F-NMR-Spektrum ist mit -28,2 ppm gegenüber der Neutralverbindung um 7,1 Hz zu hohem Feld verschoben. Auffällig ist die starke Vergrößerung der ²J(¹²⁵Te-¹⁹F)-Kopplung von 48 Hz auf 124 Hz bei [(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]. Auch die ¹J(¹³C-¹⁹F)-Kopplung ist mit 359 Hz um 5,9 Hz größer als bei Te(\text{CF}_3)_2.

Das ¹²⁵Te-Signal wird in Form eines Septetts bei 1154 ppm beobachtet. Es liegt somit etwa 214 ppm hochfeldverschoben im Vergleich zu demjenigen von Te(\text{CF}_3)_2.

Im ¹³C-Spektrum wird ein Quartett vom Quartett bei 111,4 ppm beobachtet. Dies bedeutet eine Tieffeldverschiebung um 8,9 ppm gegenüber den von Herberg [9] für Te(\text{CF}_3)_2 angegebenen Werten. Die ³J(¹³C-¹⁹F)-Kopplung beträgt 3 Hz und ist damit nur um 0,4 Hz größer als bei Te(\text{CF}_3)_2: (2,6 Hz [9]).

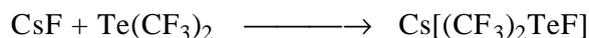
Gegenüberstellung der Daten von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $[\text{PNP}][(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]$ in CH_2Cl_2 bei RT:

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-21,3	s	$^2\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{125}\text{Te})$ 48,0 $^1\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{13}\text{C})$ 353,1	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ [9]
1368	spt		$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ [9]
102,5	q	$^3\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ 2,6	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ [9]
-28,2	s	$^2\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{125}\text{Te})$ 124 $^1\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{13}\text{C})$ 359	$[\text{PNP}][(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]$
1154	spt		$[\text{PNP}][(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]$
111,4	q,q	$^3\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ 3	$[\text{PNP}][(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]$

Die im Rahmen der Untersuchungen zum Akzeptor-Verhalten von Bis(pentafluorethyl)tellur gewonnenen Erkenntnisse haben auch für die entsprechenden Umsetzungen mit Bis(trifluormethyl)tellur Gültigkeit. Auch in diesem Fall erweist sich $[\text{PNP}]\text{Cl}$ als der am besten geeignete Reaktionspartner zur Darstellung von Bis(trifluormethyl)chlorotelluraten.

Darüber hinaus bestätigen die Ergebnisse hinsichtlich der gewonnenen NMR-Daten den für $\text{Te}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{D}$ (D=Donor-Molekül) und $[\text{I}(\text{CF}_3)\text{Cl}]^-$ angegebenen Trend zur Hochfeldverschiebung der ${}^{19}\text{F}$ -Signale und einer Vergrößerung der Kopplungskonstanten [22, 33].

2.5.0.0 Umsetzung von Bis(trifluormethyl)tellur mit Cäsiumfluorid



1984 beschreibt Wilkes [39] eine Reaktion von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit Alkalimetallfluoriden. Als Lösungsmittel dient hierbei $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ im Überschuß. Bei Temperaturen unterhalb von $0\text{ }^\circ\text{C}$ entstehen grauweiße Feststoffe, deren Zusammensetzung von Wilkes mit $(\text{CF}_3)_2\text{Te}\cdot\text{MF}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) angegeben wird. Oberhalb $0\text{ }^\circ\text{C}$ zerfallen die Festkörper in ihre Ausgangsverbindungen. Es konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob es sich bei diesen Substanzen um 1:1-Addukte oder Salze im Sinne von Fluorotelluraten(II) handelt. Ramanuntersuchungen ergaben jedoch Hinweise auf einen salzartigen Aufbau.

^{19}F -NMR-Spektren der Lösungen in Acetonitril ergaben eine Hochfeldverschiebung des Fluorsignals der CF_3 -Gruppen von $-22,5\text{ ppm}$ nach $-26,5\text{ ppm}$, sowie des Fluorsignals des Alkalimetallfluorids von ca. -120 ppm nach $-143,0\text{ ppm}$. Multiplizitäten und Kopplungskonstanten waren nicht ablesbar.

In Ergänzung zu den oben beschriebenen Ergebnissen soll die Reaktion zwischen Bis(trifluormethyl)tellur und Cäsiumfluorid erneut untersucht werden.

Zu diesem Zweck wird $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ in Acetonitril gelöst und mit einer entsprechenden Menge CsF versetzt.

Aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum der Lösung ist eine Verschiebung des Hauptsignals bei $-28,7\text{ ppm}$ zu erkennen.

Die $^2\text{J}(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante beträgt $114,2\text{ Hz}$. Die zu einem Quartett aufgespaltenen ^{13}C -Satelliten zeigen den üblichen Isotopenshift [40]. Die $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ -Kopplung beträgt $356,6\text{ Hz}$.

Weiterhin ist im Spektrum ein intensitätsschwaches Dublett bei $-78,6\text{ ppm}$ zu erkennen. Es stammt von CF_3H . Bei $-84,5\text{ ppm}$ findet sich ein ebenfalls schwaches, stark verbreitertes Signal. Da kein Aufspaltungsmuster und keine Kopplungen erkennbar sind, kann nicht geklärt werden, ob es sich hierbei um ein direkt an ein Tellur gebundenes Fluoratom handelt. Auch der Verschiebungsbereich steht im Widerspruch zu den von Wilkes [39] ermittelten Werten ($\delta\text{ Te-F} -143,0$).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist neben den intensiven Lösungsmittelsignalen ein Quartett bei $112,5\text{ ppm}$ mit einer $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ -Kopplung von 356 Hz auf. Im ^{19}F -entkoppelten Spektrum findet sich an gleicher Stelle das erwartete Singulett. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 1196 ppm . Aufgrund der schwachen Auflösung ist statt des erwarteten Dubletts vom Septett lediglich ein Quintett erkennbar. Die $^2\text{J}(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ -Kopplung beträgt 114 Hz .

Gegenüberstellung der Daten von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Cs}[(\text{CF}_3)_2\text{TeF}]$ in $(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ bei RT:

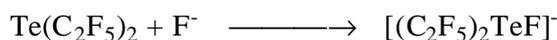
δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-22,5	s	$^2\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{125}\text{Te})$ 48,0 $^1\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{13}\text{C})$ 353,1	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ [9]
1368	spt		$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ [9]
102,5	q	$^3\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ 2,6	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ [9]
-28,7	s	$^2\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{125}\text{Te})$ 114,2 $^1\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{13}\text{C})$ 356,6	$[(\text{CF}_3)_2\text{TeF}]^-$
1196	quin		$[(\text{CF}_3)_2\text{TeF}]^-$
112,5	q	$^3\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ 2,6	$[(\text{CF}_3)_2\text{TeF}]^-$

Wie bereits von Wilkes [39] festgestellt, verhält sich Bis(trifluormethyl)tellur auch gegenüber Fluoridionen-Donatoren als Lewis-Säure.

Der bereits bei den Reaktionen mit Chloriden gefundene Trend zur Hochfeldverschiebung der Fluor-Signale im ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum und einer deutlichen Vergrößerung der Kopplungskonstanten gegenüber reinem $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ wird bestätigt.

2.6.0.0 Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Fluoridionen-Donatoren

Wird vorausgesetzt, daß auch Bis(pentafluorethyl)tellur in Gegenwart von Fluoriden Lewis-saure Eigenschaften aufweist, sollte die Reaktion auch in diesem Fall zur Bildung eines Bis(pentafluorethyl)fluorotellurat(II) führen.



2.6.1.0 Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)tellur mit [(18-Krone-6)K]F

In Analogie zu den mit [(18-Krone-6)K]Cl durchgeführten Umsetzungen sollen entsprechende Reaktionen mit [(18-Krone-6)K]F untersucht werden.

Lewis-Säure-Base-Reaktionen mit Kaliumfluorid in Gegenwart von Kronenether sind bekannt [41,42]. Die in der Literatur beschriebenen Umsetzungen gehen jeweils von der Lewis-Säure aus, die in Lösung nacheinander mit Kaliumfluorid und Kronenether versetzt wird.

Es wird zunächst das System $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, Kaliumfluorid und (18-Krone-6) in Dichlormethan untersucht. Die Reaktion wird bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Es bildet sich eine klare, gelbe Lösung. Die Bildung eines Feststoffes wird nicht beobachtet.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches wird eine Hochfeldverschiebung des Signals der CF_2 -Gruppen um 2,1 ppm zu $-87,8\text{ ppm}$ gegenüber der Signallage des Eduktes $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ beobachtet. Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ist das Signal stark verbreitert, so daß die $^2\text{J}(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ -Kopplung nicht erkennbar ist. Das Signal der CF_3 -Gruppen liegt bei $-84,5\text{ ppm}$. Die eingesetzte Tellurverbindung enthält als Verunreinigung Reste von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ aus dem Herstellungsprozess, dessen Signale bei $-67,5\text{ ppm}$ und $-85,0\text{ ppm}$ liegen. Einige weitere intensitätsschwache Resonanzen sind nicht näher zuzuordnen.

Ein Teil der Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gelagert und anschließend erneut bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ vermessen, um temperaturabhängige Signalverschiebungen im Vergleich zu dem am Vortag aufgenommenen Spektrum zu vermeiden. Im ^{19}F -NMR-Spektrum finden sich neben den zuvor dedektierten Signalen Resonanzen, die von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ stammen. Die Substanz ist offenbar in Lösung bei Raumtemperatur nur mäßig stabil. Das Signal der CF_2 -Gruppen des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ weist eine sehr starke Linienverbreiterung auf. Aus diesem Grund ist keine Aussage über die Größe der $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ -Kopplung möglich, da die ^{125}Te -Satelliten im Signalfuß (Linienbreite ca. 150 Hz) verschwinden.

Die Hochfeldverschiebung des Signals der CF_2 -Gruppen, sowie die starke Linienverbreiterung vermutlich durch Austauschprozesse sind jedoch ein deutlicher Hinweis auf eine Reaktion des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ mit Kaliumfluorid.

Im Anschluß wird der Reaktionsansatz bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und solange mit Pentan versetzt, bis die Bildung eines weißen Feststoffes beobachtet wird. Dieser wird von der überstehenden Lösung abgetrennt. Ein Teil des Rückstandes wird in Acetonitril gelöst. Das ^{19}F -NMR-Spektrum dieser Lösung weist zwei intensitätsschwache Signale auf, deren Verschiebungen bei $-83,9$ und $-86,2$ liegen. Das Signal der CF_2 -Gruppen weist Tellursatelliten mit einer zugehörigen Kopplung von 38 Hz auf. Dies entspricht den Daten des reinen Bis(pentafluorethyl)tellur in Acetonitril [17]. Die pentanhaltige Phase wird ebenfalls einer ^{19}F -NMR-Messung unterworfen. Das Spektrum zeigt die überlagerten Signale von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ in geringer Konzentration.

Das IR-Spektrum des Festkörpers weist eine Bande mit breiter Schulter im Bereich von 3400 cm^{-1} auf. Dies lässt auf eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung schließen. Eine weitergehende Auswertung war aufgrund der schlechten Qualität des Spektrums nicht möglich.

2.6.2.0 Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Cäsiumfluorid

Analog den Untersuchungen von Wilkes [39] soll versucht werden, ein entsprechendes Fluorotellurat durch Reaktion mit Cäsiumfluorid zu erhalten. In diesem Zusammenhang soll auch die Frage geklärt werden, welchen Einfluß Reaktionstemperatur und stöchiometrisches Verhältnis der Reaktanden auf den Habitus und die Signallagen der zu erstellenden NMR-Spektren haben. So ist insbesondere von Interesse, unter welchen Bedingungen das Signal eines tellurgebundenen Fluorkerns detektiert werden kann. Wird eine axiale Position eines solchen Fluoratoms vorausgesetzt, sollte das zugehörige Signal im Idealfall zu einem Quartett vom Triplet aufgespalten sein. Auch über die Größe einer $^1\text{J}(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ -Kopplung ist bisher nichts bekannt.

Bei allen bisherigen Untersuchungen zur Bildung von Halogeno-Telluraten (II) konnten im NMR-Spektrum der Reaktionslösungen keine parallel auftretenden Resonanzen von Edukten und Produkten detektiert werden. Auch dieser Umstand soll in den nachfolgenden Untersuchungen geklärt werden.

Zunächst werden ^{19}F -NMR-Vergleichspektren einer Lösung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, und Raumtemperatur aufgenommen. Als Lösungsmittel dient Propionitril, da dieses für Cäsiumfluorid

ähnlich gute Lösungseigenschaften wie Acetonitril aufweist, im Gegensatz zu diesem jedoch einen breiteren zu untersuchenden Temperaturbereich ermöglicht.

Die Verschiebung des Signals für die CF_2 -Gruppen in $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ist nicht nur von der Basizität des verwendeten Lösungsmittels, sondern auch in erheblichem Maße von der Temperatur abhängig. Das Signal für die CF_3 -Gruppen wird dagegen kaum beeinflusst.

So liegt das CF_2 -Signal bei Raumtemperatur bei $-86,8$ ppm, während es bei -60 °C zu hohem Feld nach $-88,6$ ppm verschoben wird (siehe Abb. 3).

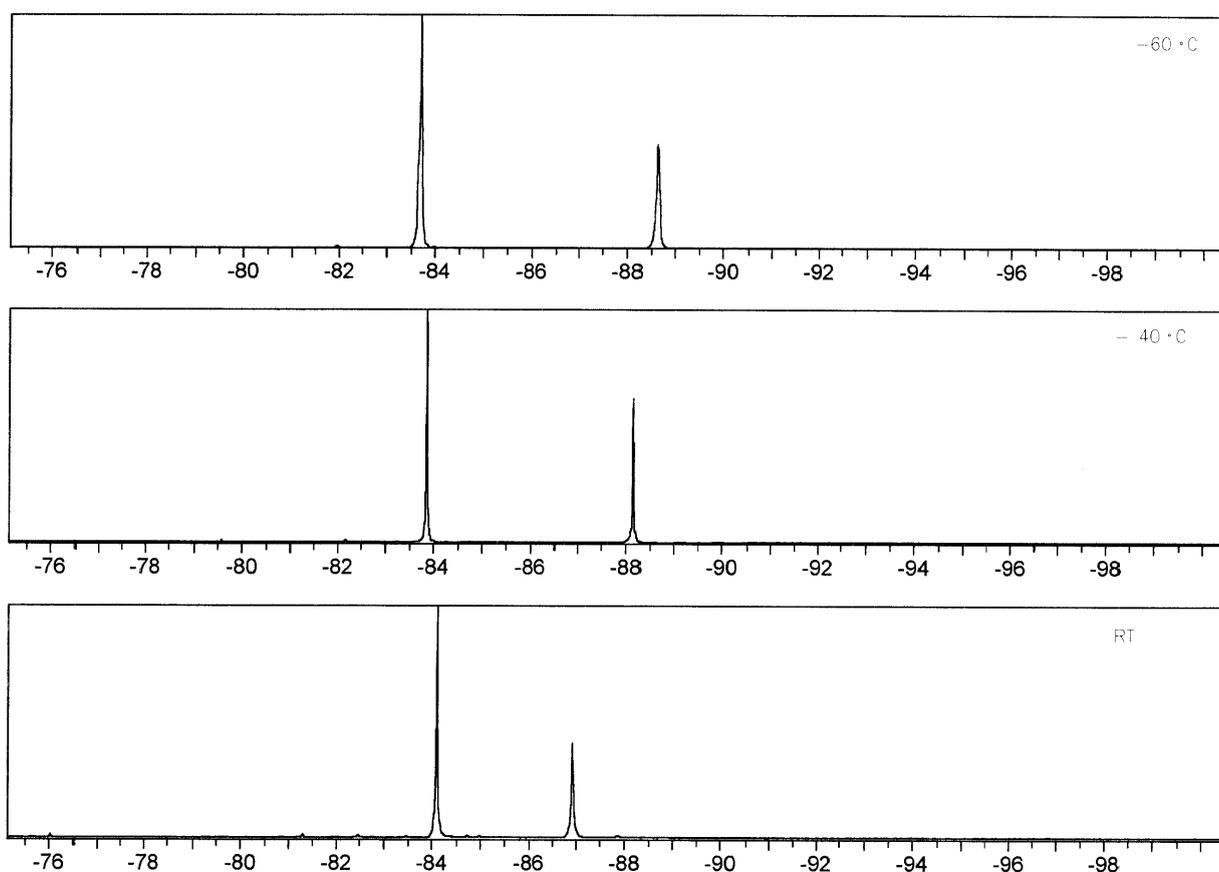


Abb. 3 ^{19}F -NMR-Spektren von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ in PN bei -60 °C, -40 °C und RT

Im Anschluß werden ^{19}F -NMR-Spektren von Gemischen aus $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ und CsF der Stöchiometrien 1:0,25, 1:0,5 und 1:1 bei unterschiedlichen Temperaturen erstellt (siehe Kap. 5.6.2.0).

a)

Betrachtet werden zunächst die Spektren des 1:0,25-Gemisches bei -60°C , -40°C und Raumtemperatur.

Das Signal der CF_2 -Gruppen ist gegenüber dem von Bis(pentafluorethyl)tellur nochmals zu hohem Feld verschoben. Es findet sich bei -60°C bei $-92,1$ ppm, während es bei Raumtemperatur bei $-90,8$ ppm liegt. Zudem tritt mit zunehmender Temperatur eine starke Verbreiterung des Signals ein. Das Signal der CF_3 -Gruppen wird wiederum kaum beeinflusst.

Bereits bei -60°C ist ein weiteres intensitätsschwaches Signal im Spektrum bei $-77,3$ ppm erkennbar. Dieses verschiebt sich mit Erhöhung der Temperatur nach -79 ppm (RT) und unterliegt gleichzeitig einer starken Verbreiterung.

Ab -40°C tritt ein weiteres Signal bei $-74,9$ ppm auf. Dieses kann aufgrund seines geringen Informationsgehalts nicht eindeutig zugeordnet werden. Das Auftreten eines neuen Signals deutet jedoch auf eine allmähliche Zersetzung der Verbindung mit steigender Temperatur hin. Nach dreitägiger Lagerung bei -30°C wurde die Lösung erneut vermessen (-40°C). Das Signal bei $-75,5$ hat stark an Intensität zugenommen, während das Signal der CF_2 -Gruppen zu tiefem Feld nach $-90,9$ ppm, also in Richtung Bis(pentafluorethyl)tellur, verschoben ist. Das Signal bei $-77,9$ ppm ist schwächer geworden. Der allmähliche Zersetzungprozess in Richtung der Ausgangsverbindung zeugt von einer nur mäßigen Stabilität des Tellurats in Lösung.

b)

Die Spektren des 1:0,5-Gemisches liefern ein ähnliches Bild. Hier beträgt der Shift der CF_2 -Gruppen -93 ppm bei -40°C und $-91,8$ ppm bei Raumtemperatur. Bei $-71,5$ ppm wird ein Signal detektiert, welches mit steigender Temperatur einer starken Verbreiterung unterliegt. Das beim vorausgegangenen 1:0,25-Gemisch aufgetretene Signal bei ca. -77 ppm ist nicht erkennbar.

Ebenso fehlt das Signal bei ca. -75 ppm.

Das 1:0,5-Reaktionsgemisch wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es bleibt ein zähflüssiges, gelbes Öl zurück, welches sich rückstandslos in Propionitril löst.

Das bei Raumtemperatur erstellte ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt vier Signale. Ein intensitätsschwaches Dublett bei $-71,3$ ppm welches nicht zugeordnet werden kann, ein breites Signal bei $-77,9$ ppm, welches dem tellurgebundenen Fluor zugeordnet wird, sowie ein Signal bei $-83,0$ (CF_3) und eines bei $-94,8$ (CF_2). Die einzige ablesbare Kopplungskonstante ist die der CF_3 -Gruppen mit $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ $284,8$ Hz.

c)

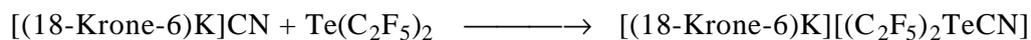
Das 1:1-Gemisch weist hinsichtlich des ^{19}F -NMR-Spektrums kaum Unterschiede zum 1:0,5-Gemisch auf. Auch hier findet sich bei allen untersuchten Temperaturen bei ca. -73,3 ppm ein schwaches Signal, welches mit steigender Temperatur zunehmende Linienverbreiterung zeigt. Das Signal der CF_2 -Gruppen liegt bei -91,5 ppm (-40 °C), bzw -90,7 ppm (RT).

Die Entfernung des Lösungsmittels des 1:1-Gemisches führt zu einem gelben Pulver, welches sich nach kurzer Zeit grau und schließlich schwarz zu färben beginnt. Eine qualitative Kontrolle des schwarzen Feststoffes durch Versetzen mit Schwefelsäure führt zu einer roten Lösung. Es handelt sich offenbar um elementares Tellur. Ein NMR-Spektrum der in Propionitril suspendierten Substanz zeigt Signale, die auf eine vollständige Zersetzung der Tellurverbindung (s, -74,5 ppm, s,br, -77,1 ppm, t, -82,5 ppm, s, -83,1 ppm, t, -85,6 ppm) deuten. Da die Substanz zeitweilig dem Tageslicht ausgesetzt war, ist eine radikalische Reaktion, welche letztendlich zur Reduktion der Tellurverbindung führt, nicht auszuschließen. Auch die Geschwindigkeit mit der die Reaktion erfolgte, weist auf diesen Umstand hin.

Die betrachteten Reaktionen liefern im Bezug auf ein ^{19}F -NMR-Signal eines tellurgebundenen Fluoratoms nur vage Hinweise. Das erwartete Aufspaltungsmuster ist in keinem Fall erkennbar. Auch Tellursatelliten, die eine $^1\text{J}(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ -Kopplung erkennen lassen, sind nicht bestimmbar. Bei keinem Mischungsverhältnis treten Signale auf, die sich der Ausgangsverbindung $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ zuordnen ließen. Daraus ist zu schließen, daß eine dynamische Wechselwirkung der Tellurverbindung in Lösung selbst mit geringen Mengen an zugesetzter Base erfolgt und so zu einer Hochfeldverschiebung des CF_2 -Signals und einer signifikanten Änderung der Kopplungskonstanten führt. Die Untersuchungen dieser Arbeit bestätigen diese Ergebnisse von Dukat zur Basenabhängigkeit der ^{19}F -NMR-Parameter von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ auch für das System $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ und Fluoridionen-Donatoren. Es kann folgendes allgemeines Gleichgewicht formuliert werden:



2.7.0.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit [(18-Krone-6)K]CN



In einer weiteren Reaktion wird die Wechselwirkung mit Kaliumcyanid untersucht. Aufgrund der Erfahrungen mit Kaliumchlorid (siehe Kap. 2.3.1.0) kommt das Kaliumcyanid in der mit (18-Krone-6) komplexierten Form zum Einsatz.

Der KCN-Kronenetherkomplex wird in Dichlormethan suspendiert und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ im Überschuß aufkondensiert. Die klare, hellgelbe Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

Das bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommene ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt im Wesentlichen zwei Signale. Die Hochfeldverschiebung des CF_2 -Signals zu $-93,9\text{ ppm}$ spricht für eine starke Wechselwirkung mit dem Cyanid-Komplex. Das CF_3 -Signal liegt mit $-84,8\text{ ppm}$ im erwarteten Bereich.

Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Vom hellgelben Feststoff wird einer CHN-Analyse angefertigt. Vor allem bei den ermittelten und berechneten Werten für den prozentualen Wasserstoffanteil ergeben sich Abweichungen, bezogen auf ein gebildetes Cyanotellurat. Der ermittelte Wert liegt um $0,5\%$ zu niedrig. Meßtechnische Gründe sind jedoch nicht auszuschließen.

Der erneut in Dichlormethan gelöste Feststoff wird wiederum NMR-spektroskopisch untersucht. Es ergeben sich folgende ^{19}F -NMR-Daten: CF_3 $-83,6\text{ ppm}$, $^1\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F})$ $289,9\text{ Hz}$; CF_2 $-98,5\text{ ppm}$, $^1\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F})$ $310,2\text{ Hz}$. Die $^2\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{125}\text{Te})$ -Kopplungen sind nicht erkennbar.

Das ^{125}Te -NMR-Spektrum liefert ein breites Signal bei $763,7\text{ ppm}$.

Im $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Triplett bei $69,8\text{ ppm}$ zu finden, welches den Kohlenstoffatomen des Kronenethers zugeordnet werden kann. Desweiteren finden sich neben intensiven Lösungsmittelsignalen (spt, $29,8\text{ ppm}$, t, $53,7\text{ ppm}$, s, $206,6\text{ ppm}$) zwei Singulets bei $110,5$ und $119,8$, welche den C_2F_5 -Gruppen zugeordnet sind.

Gegenüberstellung der Daten von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ und $[(18\text{-Krone-6})\text{K}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCN}]$ in CH_2Cl_2 bei RT:

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung
-84,5	s	$^3\text{J}({}^{19}\text{F}\text{-}{}^{125}\text{Te})$ 28,3 $^1\text{J}({}^{19}\text{F}\text{-}{}^{13}\text{C})$ 286,1	1,5	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$
1209,9	m			$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$
-85,6	s	$^2\text{J}({}^{19}\text{F}\text{-}{}^{125}\text{Te})$ 50,9 $^1\text{J}({}^{19}\text{F}\text{-}{}^{13}\text{C})$ 319,7	1	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$
-83,6	s		1,5	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCN}]^-$
763,7	s, br			$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCN}]^-$
-98,5	s		1	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCN}]^-$

2.8.0.0 Vorzeichenbestimmung von ${}^2J({}^{125}\text{Te}-{}^{19}\text{F})$ für $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

Beim Vergleich der spektroskopischen Daten der mit Lewis-Basen wechselwirkenden Verbindungen $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ fällt vor allem der entgegengesetzte Gang der jeweils ermittelten ${}^2J({}^{125}\text{Te}-{}^{19}\text{F})$ -Kopplungsbeträge auf. So wird bei Zugabe von $[\text{PNP}]\text{Cl}$ die Kopplungskonstante von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ von 48 Hz auf 124 Hz vergrößert, während die Kopplungskonstante im Fall des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ von 51 Hz auf 38,5 Hz abnimmt. Da für beide homologe Verbindungen eine ähnliche elektronische Beeinflussung durch eine Lewis-Base vorausgesetzt werden kann, liegt es nahe, unterschiedliche Vorzeichen der Tellur-Fluor-Kopplungskonstanten beider Spezies zu vermuten.

Aus diesem Grund wurde eine Bestimmung des absoluten Vorzeichens der Kopplungskonstanten ${}^2J({}^{125}\text{Te}-{}^{19}\text{F})$ von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ vorgenommen. Die Vorgehensweise wurde 1997 von Eujen und Hoge [43] beschrieben. Sie bestimmten die Vorzeichen von Kopplungskonstanten verschiedener Silber (III)-Derivate mit CF_2H - und CF_3 -Liganden.

Bestimmt werden zunächst die reduzierten Kopplungskonstanten ${}^1K({}^{125}\text{Te}-{}^{13}\text{C})$ und ${}^2K({}^{125}\text{Te}-{}^{19}\text{F})$ der Verbindung $\text{R}^{12}\text{CF}_2-{}^{125}\text{Te}-{}^{13}\text{CF}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{F}, \text{CF}_3$).

Es gilt die allgemeine Beziehung

$$K(\text{A,B}) = J \frac{4\pi^2}{h \gamma_A \gamma_B} \quad [44]$$

Um ein Vorzeichen für J angeben zu können, muss das Vorzeichen des gyromagnetischen Verhältnisses γ bekannt sein. γ ist positiv für die Kerne ${}^{19}\text{F}$ und ${}^{13}\text{C}$, $\gamma({}^{125}\text{Te})$ ist negativ [45].

Die aufgenommenen Spektren müssen ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis und eine hohe Auflösung aufweisen, da jeweils die ${}^{13}\text{C}$ -Satelliten der ${}^{125}\text{Te}$ -Satelliten und umgekehrt betrachtet werden. Da die Methode auf dem Vergleich von Spin-Spin-Kopplungen beruht, muss das Vorzeichen wenigstens einer Kopplungskonstanten bekannt sein. Da für ${}^1J({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ -Kopplungen nur negative Vorzeichen bekannt sind, ist davon auszugehen, daß auch die ${}^1J({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ ein negatives Vorzeichen besitzt. Also ergibt sich für ${}^1K({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ ein negatives Vorzeichen.

Für die Verbindung $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ werden zunächst die Kerne ${}^{125}\text{Te}$ und ${}^{19}\text{F}$ korreliert.

Die nachfolgende Abbildung 4 zeigt den relevanten Ausschnitt aus dem betrachteten Spektrum. Erkennbar sind neben dem Hauptsignal die ${}^{13}\text{C}$ -Satelliten im α - und im β -Zustand. Die Signale sind zu Quartetts aufgespalten, da hier die ${}^4J({}^{19}\text{F}-{}^{19}\text{F})$ -Kopplung zum Tragen kommt. Das Spektrum wurde nicht Tellur-entkoppelt aufgenommen. Die Dublettierung der Cross-Peaks resultiert aus der deshalb sichtbaren ${}^2J({}^{125}\text{Te}-{}^{19}\text{F})$ -Kopplung.

Aus dem erstellten Spektrum lässt sich eine Aussage über das Vorzeichen von ${}^1\text{K}({}^{125}\text{Te}-{}^{13}\text{C})$ treffen. Ein Vergleich mit ${}^1\text{K}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ zeigt, daß die Vorzeichen der beiden reduzierten Kopplungskonstanten übereinstimmen, also negativ sind. Daraus ergibt sich für ${}^1\text{J}({}^{125}\text{Te}-{}^{13}\text{C})$ ein positives Vorzeichen.

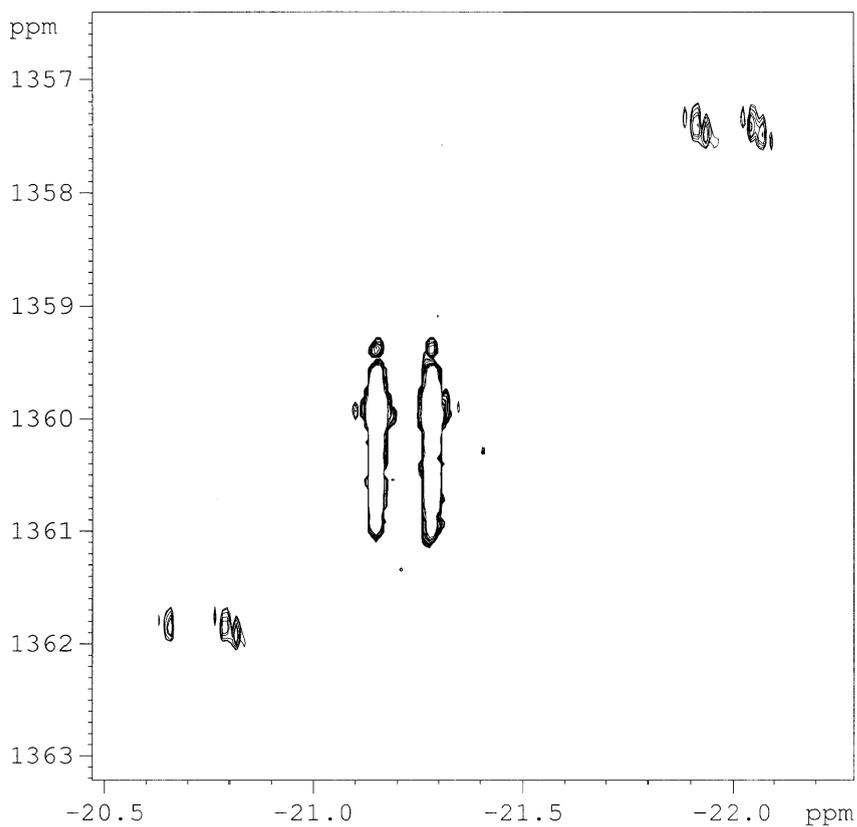


Abb. 4 ${}^{125}\text{Te}, {}^{19}\text{F}$ -HMPC von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ in CDCl_3 , 25 °C, 282,35/94,83 MHz

Um Aussagen über das gesuchte Vorzeichen der ${}^2J({}^{125}\text{Te}-{}^{19}\text{F})$ -Kopplung machen zu können, werden in einem zweiten Spektrum die Kerne ${}^{13}\text{C}$ und ${}^{19}\text{F}$ miteinander korreliert. Das Spektrum weist die ${}^{125}\text{Te}$ -Satelliten in den entsprechenden α - und β -Zuständen zum ${}^{13}\text{C}$ -Signal auf. Das Spektrum wurde nicht ${}^{13}\text{C}$ entkoppelt aufgenommen. Die Dublettierung der Crosspeaks beruht auf der ${}^1J({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ -Kopplung (siehe Abb. 5).

Für ${}^2K({}^{125}\text{Te}-{}^{19}\text{F})$ ergibt sich das gleiche Vorzeichen wie bei ${}^1K({}^{125}\text{Te}-{}^{13}\text{C})$.

Da ${}^1K({}^{125}\text{Te}-{}^{13}\text{C})$ negativ ist, trägt auch ${}^2K({}^{125}\text{Te}-{}^{19}\text{F})$ negatives Vorzeichen. ${}^2J({}^{125}\text{Te}-{}^{19}\text{F})$ muss somit positiv sein.

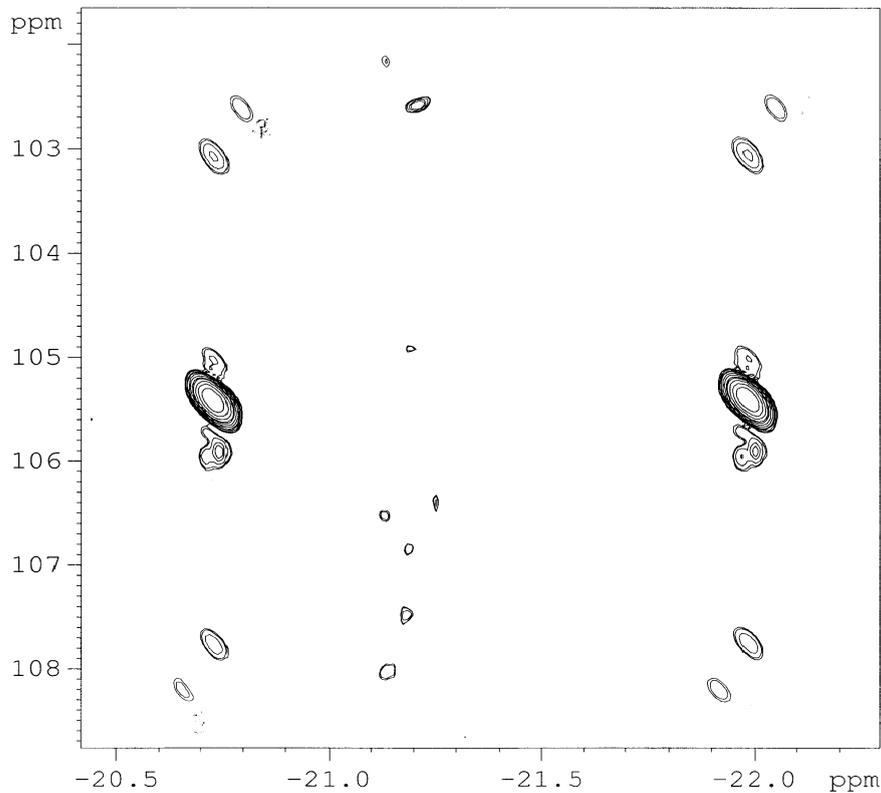


Abb. 5 ${}^{13}\text{C}$ - ${}^{19}\text{F}$ -HMPC von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ in CDCl_3 , 25 °C, 282,35/75,47 MHz

Im Fall des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ kann nun das Vorzeichen der reduzierten Kopplungskonstante ${}^2K(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ direkt durch Korrelation der Kerne ^{13}C und ^{19}F ermittelt werden. Der Umweg über die Vorzeichenbestimmung von ${}^1J(^{125}\text{Te}-^{13}\text{C})$ kann entfallen, da die ${}^1J(^{125}\text{Te}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ beide in der gleichen Größenordnung liegen und ein Vorzeichenwechsel daher nicht zu erwarten ist. Für ${}^1J(^{125}\text{Te}-^{13}\text{C})$ von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ kann somit ein positives Vorzeichen vorausgesetzt werden.

Abbildung 6 zeigt den relevanten Ausschnitt des Korrelationsspektrums. Aufgrund des Isotopeneffektes ist der Crosspeak der CF_2 -Signale zu höherem Feld verschoben. Die ${}^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ -Kopplung ist nicht sichtbar, da das Spektrum ^{13}C -entkoppelt aufgenommen wurde. Erkennbar sind weiterhin die Crosspeaks der Tellursatelliten.

Die ermittelte Kopplungskonstante ${}^2K(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ weist ein im Vergleich zu ${}^2K(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ umgekehrtes Vorzeichen auf und ist demnach positiv. Daher ergibt sich für ${}^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ein negatives Vorzeichen. Aus dem Spektrum kann auch das Vorzeichen der ${}^3J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ -Kopplung entnommen werden, welches dem dem der ${}^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ -Kopplung entspricht.

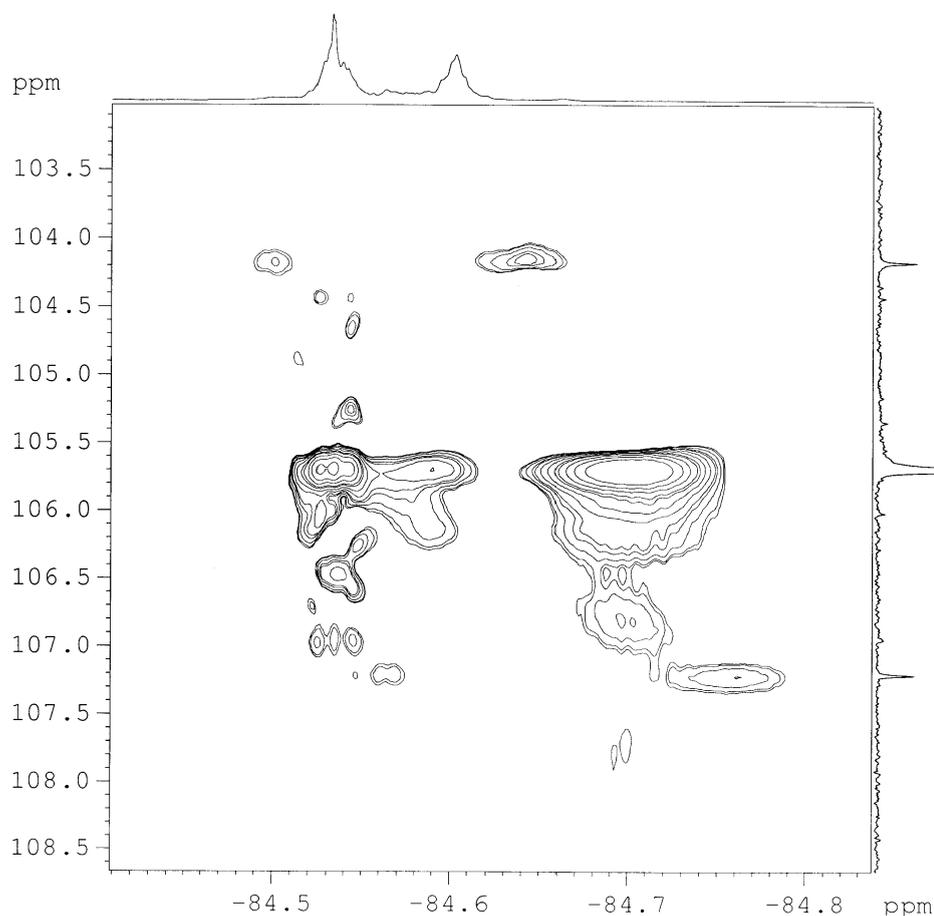


Abb. 6 ^{13}C - ^{19}F HSQC von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ in CDCl_3 , 25 °C, 470,59/125,75 MHz

Im Ergebnis gilt also für

$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$: positives Vorzeichen,

$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$: negatives Vorzeichen,

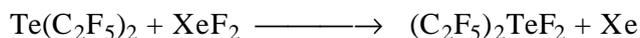
$^3J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$: negatives Vorzeichen.

Bei beiden Verbindungen muß im Fall einer Wechselwirkung mit einer Lewis-Base ein Kopplungsbeitrag addiert werden. Die unterschiedlichen Vorzeichen führen jedoch im Fall des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ zu einer Verkleinerung der Kopplungskonstanten, während diese für $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ zunimmt.

Hinzu kommt, daß der Kopplungsbeitrag für $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ deutlich größer ausfällt, als für den nächsthöheren Homologen $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$.

2.9.0.0 Oxidationsreaktionen

2.9.1.0 Oxidation von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Xenondifluorid



Eine Lösung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ in Dichlormethan wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ portionsweise mit Xenondifluorid versetzt, bis sich die Lösung des Reaktionsgemisches nahezu entfärbt hatte.

Ein von dieser Lösung aufgenommenes ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt neben zwei Signalen der Ausgangsverbindung bei $-84,8\text{ ppm}$ (CF_3) und $-85,2\text{ ppm}$ (CF_2) in der Hauptsache drei weitere Signale bei $-80,2\text{ ppm}$ $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}_2$, $-101,4\text{ ppm}$ $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}_2$ und $-120,2\text{ ppm}$ $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}_2$. Die Verschiebungen dieser Signale und die Integration (3,5:2:1) weisen auf die Bildung von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ hin. Während die Kopplungskonstante der $^2\text{J}(\text{Te}-^{19}\text{F})$ -Kopplung mit 144 Hz im erwarteten Bereich liegt, scheint diejenige der $^1\text{J}(\text{Te}-^{19}\text{F})$ -Kopplung mit 148 Hz im Vergleich sehr klein.

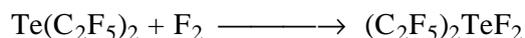
Unmittelbar nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel durch Tieftemperaturkondensation vollständig entfernt. Es bleibt ein weißes, feinkristallines Pulver zurück, welches in Acetonitril gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind ein Triplett bei $\delta -78,9$ (CF_3), sowie ein Multipllett bei $\delta -122,6$ ($\text{Te}-\text{F}$) zu erkennen. Auffällig ist die Triplettaufspaltung des CF_2 -Signals bei $\delta -102,7$. Diese Multiplizität wurde bereits von Passmore [19] beobachtet. Das erwartete Triplett vom Quartett ist nicht vorhanden. Das Signal bei $102,7\text{ ppm}$ weist ^{125}Te -Satelliten mit einer $^2\text{J}(\text{Te}-^{19}\text{F})$ -Kopplung von 146 Hz auf. Die Kopplungskonstante der $^1\text{J}(\text{Te}-^{19}\text{F})$ -Kopplung des Signals bei $-122,6\text{ ppm}$ beträgt $259,3\text{ Hz}$. Der Unterschied der $^1\text{J}(\text{Te}-^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante in Acetonitril und Dichlormethan von $111,3\text{ Hz}$ belegt die starke Lösungsmittelabhängigkeit der $^1\text{J}(\text{Te}-^{19}\text{F})$ -Kopplung. Das Integrationsverhältnis der drei Signale beträgt 3:2:0,5. Diese Daten sind mit denen der Literatur [18,19] vergleichbar und sind dem $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ zuzuordnen.

Das ^{125}Te -NMR-Spektrum weist ein „Quintett“ bei 1219 ppm auf. Die einzelnen Signale des „Quintetts“ zeigen nochmals eine Feinaufspaltung, die jedoch aufgrund zu geringer Auflösung nicht eindeutig bestimmt werden kann.

Der von dieser Verbindung bestimmte Schmelzpunkt von $54\text{ }^\circ\text{C}$ weicht von den Literaturangaben ($57\text{ }^\circ\text{C}$ [19]) um $3\text{ }^\circ\text{C}$ ab. Ein Grund für diese Schmelzpunktserniedrigung können Lösungsmittelreste in der Substanz sein.

2.9.2.0 Oxidation von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Fluor



Eine stark verdünnte Lösung von Bis(pentafluorethyl)tellur in CCl_3F wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt.

Durch diese Lösung wird ein mit Stickstoff auf 1:10 verdünnter Fluorstrom geleitet.

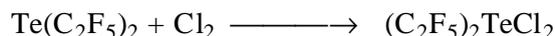
Nach einiger Zeit beginnt sich die Lösung zu trüben, ein deutlicher Niederschlag bleibt jedoch aus.

Nach drei Stunden hat sich die Lösung entfärbt. Während des Einengens im Vakuum fällt ein weißer, feinkristalliner Niederschlag aus. Dieser wird im Vakuum vollständig von Lösungsmittelresten und flüchtigen Nebenprodukten befreit. Das ^{19}F -NMR-Spektrum weist eine nicht eindeutig zuzuordnende Resonanz bei $-75,9\text{ ppm}$ auf. Die Daten der übrigen drei Signale entsprechen den in der Literatur erwähnten [18, 19].

Das vom Festkörper erstellte Massenspektrum zeigt keinen Molekülpeak $m/z\ 406$. Vielmehr scheinen alle Fragmentierungsreaktionen von dem im ersten Schritt gebildeten $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}^+$ auszugehen.

Der Schmelzpunkt beträgt $55\text{ }^\circ\text{C}$.

2.9.3.0 Oxidation von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Chlor



Mogias [46] beschreibt die selektive Bildung von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$ bei der Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ mit einem Gasgemisch aus Chlor und Stickstoff bei einer Verdünnung von 1:5.

Die ausschließliche Bildung von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$ wurde jedoch erst bei Einleitung eines Gasstromes mit einem Chlor-Stickstoffverhältnis von 1:6 und einer Konzentration von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, bei der ein Ausfallen des entstandenen $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$ beobachtet werden kann, erreicht. Bleibt das Produkt infolge einer zu geringen Eduktkonzentration in Lösung, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Abspaltung einer Perfluorethyl-Gruppe, und damit die Bildung von $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeCl}_3$ neben $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$.

Eine vollständige Entfernung des Lösungsmittels führte nicht zu einer kristallinen Substanz. Vielmehr blieb eine hochviskose, farblose Flüssigkeit zurück. Diese begann sich nach wenigen Minuten bräunlich zu verfärben. Erst über Nacht kristallisierte $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$ an der Glaswand des Reaktionsgefäßes aus. Eine Trennung des Kristallisates von den verbliebenen flüssigen Rückständen war nicht möglich. Aus diesem Grund wurde das gesamte Reaktionsgemisch in CCl_3F , bzw. Pentan aufgenommen. Während sich $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$ in diesen Solventien löste, verblieben die bräunlich verfärbten Verunreinigungen im Rückstand. Ein erneutes Einengen der Lösung führte zur Bildung von kristallinem $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$.

Die ermittelten ^{19}F -NMR-Daten stimmen gut mit denen von Lau et al.[19] überein.

Die chemischen Verschiebungen von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$ in Dichlormethan liegen bei δ -77,0 (CF_3) und δ -93,2 (CF_2). Die in der Literatur [19] angegebenen Werte liegen bei δ -77,4 (CF_3) und δ -93,1 (CF_2) in CCl_3F .

Das ^{125}Te -NMR-Spektrum der in Dichlormethan gelösten Verbindung zeigt ein zum Multiplett aufgespaltenes Signal bei 1107,1 ppm.

2.9.4.0 Oxidation von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Brom

Eine Lösung von Bis(pentafluorethyl)tellur in CCl_3F , welche noch Pentafluoriodethan als Nebenprodukt der Darstellung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ enthält, wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wurde ein Unterschub an verdünnter Bromlösung in Dichlormethan getropft. Die Bromlösung war dabei ebenfalls auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, um lokale Überhitzungen an den Eintropfbereichen zu vermeiden. Während des Zutropfens wurde eine Aufhellung der Lösung, aber keine Niederschlagsbildung beobachtet. Nach Zugabe der gesamten Bromlösung wird das Reaktionsgemisch zunächst NMR-spektroskopisch vermessen. Neben den Signalen von verbliebenem Bis(pentafluorethyl)tellur und Pentafluoriodethan sind weitere Resonanzen bei $-76,2\text{ ppm}$ und $-90,4\text{ ppm}$ erkennbar. Diese stehen im Integrationsverhältnis 1,5:1. Das Signal bei $\delta -90,4$ weist Tellursatelliten auf. Die Kopplung beträgt hierbei $^2J(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ $18,5\text{ Hz}$. Die intensitätsschwachen Signale bei $-70,0\text{ ppm}$ (q) und $-85,0\text{ ppm}$ (t) können $\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}$ zugeordnet werden. Die Bildung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}$ spricht für eine Spaltung der Tellur-Kohlenstoffbindung unter gleichzeitiger Bildung von $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeBr}_3$ gemäß



Die Fluorresonanzen für $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeBr}_3$ sind im vorliegenden Spektrum nicht erkennbar.

Die Lösung wird eingengt. Dabei fällt ein gelber Niederschlag aus. Dieser wird in Dichlormethan gelöst und vermessen.

Neben Signalen von geringer Intensität, die von Eduktresten stammen, sind vier weitere Resonanzen im Spektrum erkennbar. Die Signale bei $\delta -74,1$ und $\delta -93,2$ stammen von $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeBr}_3$. Diejenigen bei $\delta -76,2$ und $\delta -90,2$ von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeBr}_2$. Offenbar ist während des Prozesses des Trocknens und erneuten Lösens die partielle Zersetzung zu $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeBr}_3$ fortgeschritten. Um die Substanz zu reinigen, wird diese in Ether umkristallisiert.

Der so erhaltene gelbe Feststoff wird erneut gelöst. Das von dieser Fraktion aufgenommene ^{19}F -NMR-Spektrum weist neben den Resonanzen, welche dem $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeBr}_2$ zugeordnet werden können ($-76,5\text{ ppm}$, $-92,2\text{ ppm}$), weiterhin die von $(\text{CF}_3\text{CF}_2)\text{TeBr}_3$ ($-74,3\text{ ppm}$, $-98,1\text{ ppm}$) und $\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}$ ($-70,8\text{ ppm}$, $-84,6\text{ ppm}$) stammenden Signale, sowie eine Resonanz bei $-75,7\text{ ppm}$ auf, welche vermutlich von einer Trifluoracetyl-Gruppe stammt. Weitere Signale bei $\delta -79,9$, $\delta -83,8$ und $\delta -86,7$ können nicht zugeordnet werden.

Die Entstehung von Verbindungen des Typs CF_3COX wird im Zusammenhang mit Tellur(IV)-Derivaten, welche C_2F_5 -Gruppen enthalten, häufig beobachtet.

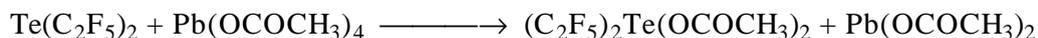
Die starke Hydrolyseempfindlichkeit von Tellur(IV)-verbindungen ist bekannt [10]. So reichen Spuren an Wasser, um die Tellur-Kohlenstoffbindung zu spalten. Aus den vorliegenden NMR-spektroskopischen Daten kann nur auf die Bildung eines nicht näher bestimmbareren Trifluoracetyl-Derivats geschlossen werden.

Obwohl versucht wurde, die Reaktion durch die Wahl geeigneter Bedingungen wie tiefe Temperatur und hoher Verdünnungsgrad der zugesetzten Bromlösung selektiv in Richtung der Bildung von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeBr}_2$ zu führen, entstand $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeBr}_3$ als Nebenprodukt in einer Größenordnung von 10%. Auch der Versuch, das Produktgemisch durch Umkristallisieren zu reinigen, gelang nicht.

2.9.5.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Bleitetraacetat

Aufgrund der leichten Oxidierbarkeit von Bis(pentafluorethyl)tellur zu Verbindungen des Tellurs der Oxidationsstufe IV ist bei einer Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ mit Bleitetraacetat, welches wiederum ein gutes Oxidationsmittel darstellt, die Bildung von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ unter gleichzeitiger Entstehung von Blei(II)acetat zu erwarten.

Für die Bildung des $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{OCOCH}_3)_2$ läßt sich folgende Redoxreaktion formulieren:



Eine Probe von in Dichlormethan gelöstem Bis(pentafluorethyl)tellur wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren mit festem Bleitetraacetat versetzt, welches vollständig in Lösung ging. Bleitetraacetat wurde im Unterschuß eingesetzt, um die Bildung von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ selektiv zu steuern. Die zunächst klare, gelbe Lösung begann sich nach 20 Minuten zunehmend zu trüben. Nach einer Stunde Reaktionsdauer wurde von der Lösung ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Das Spektrum zeigt unverändert vorliegendes Bis(pentafluorethyl)tellur. Bei $-76,7\text{ ppm}$, $-78,0\text{ ppm}$, $-95,4\text{ ppm}$ und $-99,4\text{ ppm}$ finden sich sehr intensitätsschwache Signale, die aufgrund ihres geringen Informationsgehalts zunächst nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.

Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden wurde die überstehende Lösung von dem gebildeten weißen Feststoff abgetrennt. Von dieser Lösung wurde erneut ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Das Spektrum zeigt eine deutliche Zunahme der zuvor erwähnten Signale, die dem $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ zugeordnet werden ($-76,7\text{ ppm}$, $-95,5\text{ ppm}$). Die beiden anderen, kleineren Signale ($-77,9\text{ ppm}$ und $-99,5\text{ ppm}$) stammen vermutlich von gleichzeitig gebildetem $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Te}(\text{OAc})_3$.

Somit können die nahezu identisch verschobenen Signale im NMR-Spektrum nach einer Stunde Reaktionsdauer auch auf diese beiden Produkte zurückgeführt werden.

Der gebildete Feststoff wurde nach Waschen mit Dichlormethan und Trocknen im Vakuum massenspektrometrisch untersucht. Das Massenspektrum zeigt ein für Bleiacetat typisches Fragmentierungsmuster.

Das Ergebnis fügt sich in die Reihe bereits bekannter Oxidationsreaktionen von Bis(perfluoralkyl)tellur-Derivaten ein. So ist die Tatsache, daß Bis(perfluoralkyl)tellur bei der oxidativen Halogenierung unter zu „scharfen“ Reaktionsbedingungen eine Alkylgruppe abspaltet und die entsprechenden Trihalogenide gebildet werden, nicht unbekannt [11, 18, 19]. Auch die oben beschriebenen Versuche zur oxidativen Bromierung von Bis(pentafluorethyl)tellur belegen dieses Verhalten.

Die Oxidation von Bis(pentafluorethyl)tellur verläuft, im Gegensatz zu anderen Oxidationsreaktionen, mit Bleitetraacetat relativ langsam. Nach 24 Stunden Reaktionsdauer besteht das Reaktionsgemisch noch zum überwiegenden Teil aus Bis(pentafluorethyl)tellur. Weitere Untersuchungen müssen hier zeigen, in welchem Zeitrahmen und bei welcher Reaktionstemperatur eine quantitative Umsetzung möglich ist.

2.10.0.0 Reaktionen von Bis(perfluoralkyl)tellurdifluoriden mit Fluoridionen-Donatoren

Naumann und Wilkes [13] beschreiben die Reaktionen von Bis(trifluormethyl)tellurdihalogeniden mit Halogenidionen-Donatoren in Acetonitril bei Raumtemperatur. Im Verlauf von mehreren Stunden bilden sich farblose, hydrolyseempfindliche Substanzen, die durch Filtration isoliert werden können. Anhand der ermittelten Daten formulieren sie die Entstehung von $[(CF_3)_2TeF_3]^-$ in Gegenwart von Alkalimetallfluoriden, sowie Tetramethylammoniumfluorid.



Bezugnehmend auf diese Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit Reaktionen von Bis(trifluormethyl)tellurdifluorid und Bis(pentafluorethyl)tellurdifluorid mit Fluoriden in Acetonitril durchgeführt.

2.10.1.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellurdifluorid mit [TAS]F

2.10.1.1 Reaktion in Acetonitril

Während in einem Vorversuch zunächst ausschließlich C_2F_5H als Reaktionsprodukt detektiert werden konnte (siehe Tabelle 80), lieferte das Spektrum eines weiteren Ansatzes eine Reihe von Signalen, die eine Bildung von $[CF_3CF_2TeF_4]^-$ nahelegen (siehe Tabelle 81). Dies sind ein Multiplett bei -67,1 ppm ($[C_2F_5TeF_4]^-$; $^1J(^{19}F-^{125}Te)$ 237 Hz), ein Triplet vom Quintett bei -80,0 ppm ($[CF_3CF_2TeF_4]^-$), sowie ein Quintett bei -115,5 ppm ($[CF_3CF_2TeF_4]^-$; $^2J(^{19}F-^{125}Te)$ 268 Hz).

Darüber hinaus weisen die Signale bei -29,6 ppm und -37,7 ppm auf die Entstehung einer weiteren Tellurverbindung hin. Das Signal bei -37,7 ppm zeigt ein Dublett mit Tellursatelliten und einer $^1J(^{19}F-^{125}Te)$ -Kopplung von 692 Hz. Bei -29,6 ppm findet sich ein Quintett. Morris und Moss [47] konnten zeigen, daß es sich hierbei um die Resonanzen von $[TeF_5]^-$ handelt. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum liefert ein intensitätsschwaches Signal bei 1207,6 ppm. Dies bedeutet eine Tieffeldverschiebung von 7 ppm gegenüber dem Edukt (1219 ppm, siehe Kap. 2.9.1.0).

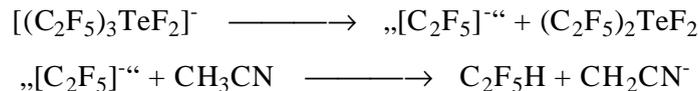
Die Entstehung von (Pentafluorethyl)tetrafluorotellurat ist nicht auf den ersten Blick einsichtig, da diese Verbindung nicht als primäres Reaktionsprodukt gebildet werden sollte. Vielmehr kann man die Entstehung dieser Spezies als thermodynamisch stabilstes Folgeprodukt eines intermediär gebildeten und sofort wieder zerfallenden Bis(pentafluorethyl)trifluorotellurates ansehen.

Hierbei läßt sich postulieren, daß $[(C_2F_5)_2TeF_3]^-$ einer Symmetrisierungsreaktion gemäß



unterliegt. Das hierbei gebildete, instabile $[(C_2F_5)_3TeF_2]^-$ reagiert sofort weiter und wird daher im NMR-Spektrum nicht detektiert.

Denkbar ist die Abspaltung einer $[C_2F_5]^-$ -Gruppe, welche durch Reaktion mit dem Lösungsmittel C_2F_5H bildet.



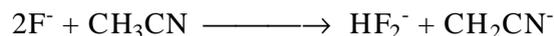
Tatsächlich finden sich in allen aufgenommenen ^{19}F -NMR-Spektren die Signale von C_2F_5H .

Die Bildung von $[TeF_5]^-$ erklärt sich durch Weiterreaktion von $[(C_2F_5)TeF_4]^-$ mit überschüssigem Fluorid.



Hinzu kommt das problematische Verhalten von Fluoriden in nitrilischen Lösungsmitteln.

Christe et al. [48] beschreiben die Reaktion von Tetramethylammoniumfluorid mit Acetonitril:



Auch die Entstehung von HF_2^- kann somit Ursache für eine Pentafluorotelluratbildung, sowie die Zersetzung zu C_2F_5H sein.

Diese Faktoren sollten sich durch Veränderung der Reaktionsparameter ausschließen lassen.

So sollte eine Reaktionsführung in der Kälte und mit anderen Lösungsmitteln eine Bildung von HF_2^- unterdrücken.

Tatsächlich wurde bei weiteren bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführten Reaktionen keine Bildung von Pentafluorotellurat beobachtet. Ein dritter Ansatz in Acetonitril zeigte kurz nach der Zugabe von $[TAS]F$ neben unverändert vorliegendem $(C_2F_5)_2TeF_2$ auch Resonanzen von den Zersetzungsprodukten CF_3COX , C_2F_5H und HF . Ein nach 24 Stunden Reaktionsdauer aufgenommenes Spektrum lieferte neben entstandenem $[(C_2F_5)TeF_4]^-$ erneut Resonanzen für die Zersetzungsprodukte C_2F_5H und eines nicht näher bestimmbaren Trifluoracetyl-Derivats.

Nach Entfernung des Lösungsmittels blieb ein zähflüssiges, gelbliches Öl zurück, welches in Pentan und Diethylether unlöslich ist. Das in Acetonitril gelöste Öl weist im ^{19}F -NMR-Spektrum in der Hauptsache die Resonanzen für $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeF}_4]^-$ (-66,1 ppm, -79,6 ppm, 114,6 ppm), sowie vermutlich einer Trifluoracetyl-Gruppe (-75,6 ppm) auf.

Es wurde ein ^{125}Te -NMR-Spektrum in CD_3CN , sowie ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Quintett bei 1207,3 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist neben den intensiven Signalen von CD_3CN bei 38,5 ppm ein Quartett zu erkennen. Dieses zeigt eine Protonenkopplung $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ 140,5 Hz, welche aus dem $\text{CH}_3\text{-N}$ des $[\text{TAS}]\text{F}$ resultiert.

2.10.1.2 Reaktion in Dichlormethan

Weiterhin wurde eine Reaktion bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in Dichlormethan durchgeführt. Das ^{19}F -NMR-Spektrum weist im Wesentlichen die gleichen Resonanzen wie bei den Umsetzungen in Acetonitril auf. Auch hier ist die Bildung von $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeF}_4]^-$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ zu beobachten.

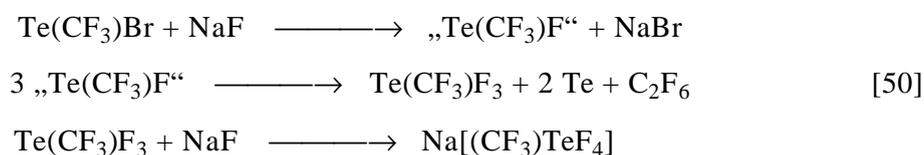
Wird der unter 2.10.1.1 beschriebene Reaktionsmechanismus einer Symmetrisierung von $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}_3]^-$ unter Bildung von $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeF}_4]^-$ und letztendlich $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ vorausgesetzt, sollte das Verhältnis von $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeF}_4]^-$ zu $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ 1:1 betragen. Die Integrationsverhältnisse der entsprechenden NMR-Resonanzen ergeben einen $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ -Anteil von 88 %. Es ist anzunehmen, daß ein Teil des entstandenen Pentafluorethan aufgrund seiner Flüchtigkeit aus dem Reaktionsgemisch ausgetragen wurde.

2.10.2.0 Umsetzung von Bis(trifluormethyl)tellurdifluorid mit Cäsiumfluorid

Da die für $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ erzielten Ergebnisse von den unter [13] beschriebenen Umsetzungen mit $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ abweichen, wurde zum Vergleich auch eine Reaktion mit $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ und CsF in Acetonitril bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum der klaren Lösung finden sich Signale, die dem $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ zugeordnet werden ($-55,4\text{ ppm}$ und $-121,9\text{ ppm}$). Daneben sind bei $-65,7\text{ ppm}$ ein Quintett ($^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ $193,0\text{ Hz}$) und bei $-68,4\text{ ppm}$ ein Quartett ($^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ $205,5\text{ Hz}$) zu erkennen (siehe Abb. 7). Diese Daten liegen nahe denen, die Wilkes [39] für die Verbindung $[(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_3]^-$ angibt ($-66,7\text{ ppm}$ sept CF_3 und $-68,9\text{ ppm}$ q TeF). Da das bei $-65,7\text{ ppm}$ gefundene Signal eindeutig eine Quintett-Struktur aufweist, kann in diesem Fall nur eine Zuordnung zugunsten von $[(\text{CF}_3)\text{TeF}_4]^-$ getroffen werden. Auch Roesberg [49] erhielt vergleichbare Ergebnisse bei der Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ mit Silberfluorid.

$[(\text{CF}_3)\text{TeF}_4]^-$ wurde bereits von Gall [50] beschrieben. Er erhielt das Anion bei der Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)\text{Br}$ mit Natriumfluorid. Hierbei entsteht zunächst intermediär $\text{Te}(\text{CF}_3)\text{F}$, welches zu $\text{Te}(\text{CF}_3)\text{F}_3$ weiterreagiert. $\text{Te}(\text{CF}_3)\text{F}_3$ bildet mit überschüssigem NaF schließlich $\text{Na}[(\text{CF}_3)\text{TeF}_4]$.

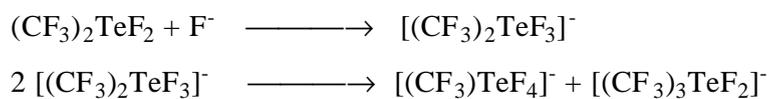


Das vorliegende Spektrum weist zwei weitere Singulets auf. Das eine liegt bei $-47,3\text{ ppm}$ und zeigt keine Satelliten. Es kann daher einer noch nicht eindeutig identifizierten fluororganischen Verbindung zugeschrieben werden, möglicherweise CF_3NH_2 aus einer Reaktion mit Acetonitril.

Das andere Signal liegt bei $-54,8\text{ ppm}$ und weist Tellursatelliten mit einer $(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ -Kopplung von $50,3\text{ Hz}$ auf. Diese Verbindung konnte bisher nicht identifiziert werden.

Die bisher bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gehaltene Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus, der von der überstehenden Lösung getrennt wurde. Dieser weist einen Schmelzpunkt von $85\text{ }^\circ\text{C}$ auf. Eine weitergehende Bestimmung war aufgrund der außergewöhnlich starken Hygroskopie der Verbindung nicht möglich.

Der unter 2.10.1 formulierte Reaktionsmechanismus wird auch für die Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ mit Fluoridionen-Donatoren vorgeschlagen.



Im beschriebenen Versuch kann CF_3H als Folgeprodukt dieser Reaktion nur in Spuren nachgewiesen werden. Dies kann an der im Vergleich zu $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ größeren Flüchtigkeit von Trifluormethan liegen. Roesberg [49] beschreibt bei den von ihm durchgeführten Reaktionen von $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ mit Fluoriden ebenfalls die Bildung von CF_3H .

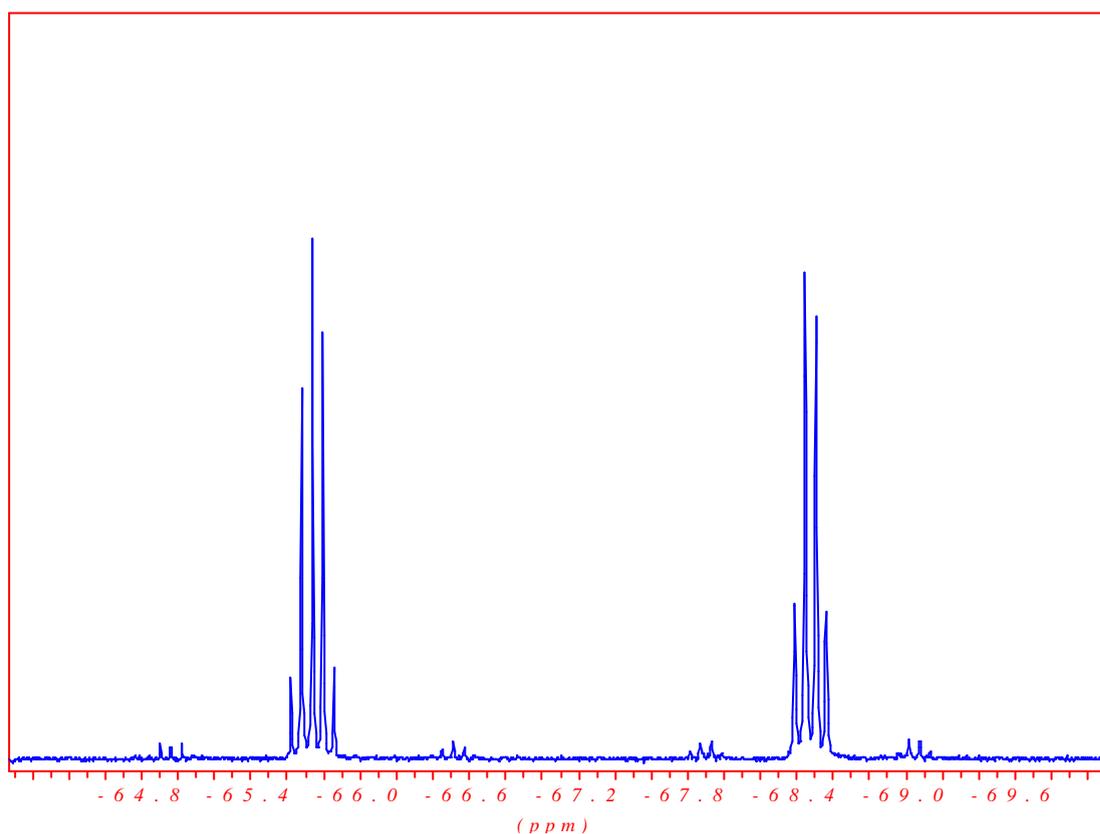


Abb. 7 Ausschnitt aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum von $(\text{CF}_3)\text{TeF}_4^-$

2.11.0.0 Gegenüberstellung der NMR-Daten von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ und ihrer Derivate

Der Literatur entnommene Werte sind entsprechend gekennzeichnet.

$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ [9]	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$
<i>^{19}F-NMR-Daten (CH_2Cl_2)</i>	
-21,3 ppm (s) (CF_3)	-84,6 ppm (s) (CF_3) -85,6 ppm (s) (CF_2) [17]
$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 48,0 Hz	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 28,3 Hz (CF_3) $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 50,9 Hz (CF_2)
$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ 353,1 Hz	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ 286,1 (CF_3) 319,7 (CF_2)
<i>^{19}F-NMR-Daten (CH_3CN)</i>	
-23,1 ppm (s) (CF_3)	-83,9 ppm (s) (CF_3) -87,3 ppm (s) (CF_2)
$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 84,7 Hz	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 40,1 Hz (CF_2)
$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ 353,1 Hz	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ 285,9 (CF_3) 309,1 Hz (CF_2)
<i>^{125}Te-NMR-Daten (CH_2Cl_2)</i>	
1368 ppm (spt)	1202,9 ppm (m)
<i>^{13}C-NMR-Daten (THF)</i>	
102,5 ppm (q)	118,6 ppm (t,q) (CF_3) 105,4 ppm (q,t) (CF_2) [17]
$^1\text{J}(^{125}\text{Te}-^{13}\text{C})$ 420 Hz	$^1\text{J}(^{125}\text{Te}-^{13}\text{C})$ 409,7 Hz [17]

$\text{Cs}[(\text{CF}_3)_2\text{TeF}]$	$\text{Cs}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}]$
<i>^{19}F-NMR-Daten (CH_3CN)</i>	
-28,7 ppm (s) (CF_3)	-83,0 ppm (s) (CF_3) -94,8 ppm (s) (CF_2)
$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 114,2 Hz $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ 356,6 Hz	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ 284,8 Hz (CF_3)
<i>^{125}Te-NMR-Daten (CH_3CN)</i>	
1196 ppm (quin)	
<i>^{13}C-NMR-Daten (CH_3CN)</i>	
112,5 ppm (q)	

[Ph₄P][(CF₃)₂ TeCl]	[Ph₄P][(C₂F₅)₂ TeCl]
<i>¹⁹F-NMR-Daten (CH₂Cl₂)</i>	
-28,1 ppm (s)	-83,5 ppm (s) -92,2 ppm (s)
² J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 122,0 Hz ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) 358,9 Hz	³ J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 25,1 Hz (CF ₃) ² J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 39,6 Hz (CF ₂)
[PNP][(CF₃)₂ TeCl]	[PNP][(C₂F₅)₂ TeCl]
<i>¹⁹F-NMR-Daten (CH₂Cl₂)</i>	
-28,2 ppm (s)	-83,5 ppm (s) -93,5 ppm (s)
² J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 124,0 Hz	³ J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 25,1 Hz (CF ₃) ² J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 38,5 Hz (CF ₂)
¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) 359,0 Hz	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) 286,2 Hz (CF ₃) ¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) 315,7 Hz (CF ₂)
<i>¹²⁵Te-NMR-Daten</i>	
1154 ppm (spt)	1117,4 ppm
<i>¹³C-NMR-Daten</i>	
111,4 ppm (q,q) (CF ₃)	106,7 ppm (t,q) (CF ₂) 119,0 ppm (q,t) (CF ₃) 130,8 ppm (m) (C ₆ H ₅)
¹ J(¹²⁵ Te- ¹³ C) 484,5 Hz	¹ J(¹²⁵ Te- ¹³ C) 419 Hz (CF ₂)
[(18Kr-6)K][(CF₃)₂ TeCN] [51]	[(18Kr-6)K][(C₂F₅)₂ TeCN]
<i>¹⁹F-NMR-Daten (CD₃CN/CH₂Cl₂)</i>	
-26,7 ppm (s)	-83,6 ppm (CF ₃) -98,5 ppm (CF ₂)
¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) 358 Hz	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) 289,9 Hz (CF ₃) ¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) 310,2 Hz (CF ₂)
<i>¹²⁵Te-NMR-Daten (CH₂Cl₂)</i>	
-	763,7 ppm (s,br)
<i>¹³C-NMR-Daten (CD₃CN/CH₂Cl₂)</i>	
110,2 ppm (d,d)	110,5 ppm (t) (CF ₂) 119,8 ppm (q) (CF ₃)

(CF₃)₂TeF₂ [11]	(C₂F₅)₂TeF₂
<i>¹⁹F-NMR-Daten (CH₃CN)</i>	
-53,6 ppm (t) (CF ₃)	-78,9 ppm (t) (CF ₃) -102,7 ppm („t“) (CF ₂)
² J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 97 Hz	² J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 146 Hz (CF ₂)
-125,3 ppm (spt) (TeF ₂)	-122,6 ppm (m) (TeF ₂)
¹ J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 234 Hz	¹ J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 259,3 Hz
¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) 358 Hz	
<i>¹²⁵Te-NMR-Daten (CH₃CN)</i>	
1187 ppm (spt,t)	1219 ppm (quin)
(CF₃)₂TeCl₂ [10]	(C₂F₅)₂TeCl₂
<i>¹⁹F-NMR-Daten (CH₂Cl₂)</i>	
-48,9 ppm	-77,0 ppm (s) (CF ₃) -93,2 ppm (t) (CF ₂)
² J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 57 Hz	³ J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 31 Hz (CF ₃) ² J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 57 Hz (CF ₂)
<i>¹²⁵Te-NMR-Daten (CH₂Cl₂)</i>	
1114 ppm	1107,1 ppm (m)
(CF₃)₂TeBr₂ [10]	(C₂F₅)₂TeBr₂
<i>¹⁹F-NMR-Daten (CH₂Cl₂)</i>	
-44,9 ppm	-76,5 ppm (s) (CF ₃) -92,2 ppm (s) (CF ₂)
<i>¹²⁵Te-NMR-Daten (CH₂Cl₂)</i>	
1180 ppm	-

[(CF₃)TeF₄]⁻	[(C₂F₅)TeF₄]⁻
<i>¹⁹F-NMR-Daten (CH₃CN)</i>	
-65,7 ppm (quin) (CF ₃)	-66,1 ppm (s) (TeF ₄ ⁻)
² J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 193,0 Hz	¹ J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 236,5 Hz
-68,4 ppm (q) (TeF ₄ ⁻)	-79,6 ppm (s) (CF ₃)
¹ J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 205,5 Hz	-114,7 ppm (s) (CF ₂)
	² J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 280 Hz
<i>¹²⁵Te-NMR-Daten (CH₃CN)</i>	
-	1207,3 Hz

3.0.0.0 Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

- Aceton - d₆:

Aceton - d₆ wird von der Firma Deutero GmbH, Kastellaun, bezogen.

-Acetonitril - d₃:

Acetonitril - d₃ wird von der Firma Deutero GmbH, Kastellaun, bezogen.

-Acetonitril:

Acetonitril wird über Phosphorpentoxid getrocknet und anschließend destilliert.

-Dichlormethan CH₂Cl₂:

Dichlormethan wird über Calciumchlorid getrocknet und im Anschluß destilliert.

-Trichlorfluormethan CCl₃F:

CCl₃F wird von der Firma Solvay, Hannover, bezogen und bei -78 °C frisch kondensiert.

-Pentan:

Pentan wird über Molekularsieb 3Å getrocknet und destilliert.

-Bis(pentafluorethyl)tellur Te(C₂F₅)₂:

Bis(pentafluorethyl)tellur wird nach einer Vorschrift von Beck et al. [23] dargestellt.

-Bis(trifluormethyl)tellur Te(CF₃)₂:

Bis(trifluormethyl)tellur wurde nach [9] hergestellt und freundlicherweise von Herrn Dr. B. Hoge zur Verfügung gestellt.

-Bis(triphenylanyliden)ammoniumchlorid ([PNP]Cl)

[PNP]Cl wurde nach einer Vorschrift von Ruff und Schlientz [52] hergestellt und freundlicherweise von Herrn Dr. Tyrra zur Verfügung gestellt.

-Brom:

Brom wird von der Fa. ABCR, Karlsruhe, bezogen und durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure getrocknet.

-Chlor:

Chlor wird von der Firma GHC, Dormagen, bezogen. Das Chlorgas wird zur Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet.

-Fluor:

Fluor wird von der Firma Solvay, Hannover, bezogen.

-Iod

Iod wird von der Fa. ABCR, Karlsruhe, bezogen.

-Iodpentafluorethan C₂F₅I:

Iodpentafluorethan wird von der Firma ABCR, Karlsruhe, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

-Kaliumchlorid KCl:

KCl wird vor seiner Verwendung über Nacht im Ölpumpenvakuum getrocknet.

-Kupfer:

Kupfer wird von der Fa. E. Merck, Darmstadt, bezogen. Das Kupferpulver wird vor seiner Verwendung aktiviert (siehe 5.1.0.0) und im Ölpumpenvakuum von anhaftenden Feuchtigkeitsresten befreit.

-(18-Krone-6) C₁₂H₂₄O₆:

(18-Krone-6) wird von der Fa. E. Merck, Darmstadt, bezogen und vor seiner Verwendung über Nacht im Ölpumpenvakuum getrocknet.

-[(18-Krone-6)K]Cl:

Ein stöchiometrischer Ansatz von Kronenether und KCl wird zwei Stunden in Methanol gerührt. Im Anschluß wird das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

-Propionitril:

Propionitril wird über Phosphorpentoxid getrocknet und anschließend destilliert.

-Tris(dimethylaminosulfonium)Difluortrimethylsilikat ([TAS]F):

[TAS]F wurde nach [53] hergestellt und freundlicherweise von Herrn Mehrabani zur Verfügung gestellt.

-Tellur:

Tellur wird von der Fa. E. Merck, Darmstadt, bezogen. Die Mesh-Größe beträgt $< 74 \mu\text{m}$. Das Tellurpulver wird vor seiner Verwendung im Ölpumpenvakuum von anhaftenden Feuchtigkeitsresten befreit.

-Tetrahydrofuran:

THF wird über Kalium und anschließend über $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ getrocknet und destilliert.

Als Indikator auf Wasserfreiheit dient Benzophenon.

-Tetramethylammoniumfluorid $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$:

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ wurde freundlicherweise von Herrn A. Türk zur Verfügung gestellt.

Die Darstellung erfolgt nach einer Vorschrift von S.V. Pasenok, beschrieben in [54].

-Xenondifluorid XeF_2 :

Xenondifluorid wurde freundlicherweise von Herrn Dr. N. Maggiorosa zur Verfügung gestellt.

Die Herstellung erfolgt aus den Elementen durch Bestrahlung mit UV-Licht nach [55].

4.0.0.0 Meßgeräte und Meßmethoden

-Kernresonanzspektren

Die NMR-Spektren werden mit den Spektrometern AC 200, AMX 300 und DRX 500 der Fa. Bruker, Analytische Meßtechnik GmbH, Karlsruhe, aufgenommen.

Meßfrequenzen und Standardsubstanzen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

.Gerät	Kern	Meßfrequenz [MHz]	Standard
AC 200	^{19}F	188,3	CCl_3F
AC 200	^1H	200,1	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
AMX 300	^{13}C	75,5	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
AMX 300	^{125}Te	94,7	$\text{Te}(\text{CH}_3)_2$

Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Ein negatives Vorzeichen bedeutet eine Verschiebung zu höherem Feld bzw. niedrigerer Frequenz.

Kopplungen werden in Hertz ohne Vorzeichenbestimmung angegeben.

In den aufgeführten Spektren werden Signale mit einer relativen Intensität < 1 % nicht weiter berücksichtigt.

-Massenspektren

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgt mit dem doppeltfokussierenden Massenspektrometer CH5 der Firma Varian MAT, Bremen. Die Ionisation erfolgt durch Ionenstoß.

Die Ionisierungsenergie beträgt 20 eV.

Es wird nicht auf monoisotope Verhältnisse umgerechnet. Der jeweils intensivste Peak einer Signalgruppe wird angegeben.

-IR-Spektren

Die Gasphasen-IR-Spektren werden mit dem FT-IR-Spektrometer Nicolet 5PC FT-IR aufgenommen. Es wird eine Gasküvette mit KBr-Fenstern verwendet.

Festkörper-IR-Aufnahmen erfolgen mit dem Spektrometer Bruker IFS66v/S in einem KBr-Pressling.

-Raman-Spektrum

Ramanspektren werden mit dem Spektrometer Bruker IFS66v/S aufgenommen. Die Aufnahme erfolgt in einer abgeschmolzenen Glasampulle.

-Elementaranalysen

Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffanalysen werden mit dem CHN-Analysegerät CHN-O-Rapid der Firma Heraeus durchgeführt. Die Analyse erfolgt durch Verbrennung der zu bestimmenden Substanz unter definierten Bedingungen. Die prozentualen Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff werden in Form von CO_2 , N_2 , bzw. H_2O relativ zur Einwaage bestimmt.

Der Fluoridgehalt wird nach [56] mit einem Potentiographen E 536 der Firma Metrohm und einer fluorspezifischen Elektrode bestimmt.

Der Tellurgehalt wird nach [57] durch Oxidation der Tellurverbindung zu Tellur(VI) mit $\text{Ce}(\text{SO}_4)$ -Maßlösung und potentiometrischer Rücktitration mit $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ bestimmt.

Der Chloridgehalt wird über eine potentiometrische Titration mit AgNO_3 -Maßlösung mit einer kombinierten Metallkappenelektrode der Firma Metrohm, Schweiz [58].

-Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte werden mit dem Gerät MFB-595.010 der Firma Gallenkamp bestimmt.

5.0.0.0 Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Sämtliche verwendeten Reaktionsgefäße und Glasapparaturen werden mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt und im Anschluß je dreimal mit trockenem Stickstoff begast und im Ölpumpenvakuum evakuiert.

Alle Arbeiten erfolgen unter Verwendung von Schlenk-Techniken in einer trockenen N_2 -Atmosphäre.

Die benötigten Chemikalien werden im Stickstoffgegenstrom ein- und umgefüllt.

Alle verwendeten Lösungsmittel werden unter inerten Bedingungen über Trockenmitteln gelagert.

5.1.0.0 Darstellung von Bis(pentafluorethyl)tellur

Ansatzgrößen:

- a) 6 g (47,0 mmol) Te
 3 g (47,2 mmol) Cu
 4 g (16,9 mmol) C_2F_5I

Ausbeute: 2,0 g (5,4 mmol) $Te(C_2F_5)_2$ (63,9% bezogen auf C_2F_5I)

- b) 24 g (188,0 mmol) Te
 12 g (188,8 mmol) Cu
 16 g (67,6 mmol) C_2F_5I

Ausbeute: 5,8 g (15,8 mmol) $Te(C_2F_5)_2$ (46,7% bezogen auf C_2F_5I)

Kupferpulver wird in Aceton gerührt. Dieser Aufschlämmung werden zwei Körnchen Iod zugefügt. Nach weiteren zwei Minuten Rühren wird die iodhaltige Lösung abdekantiert und das Kupferpulver mit Aceton gewaschen. Zu dieser Mischung werden 10 ml konzentrierte Salzsäure gegeben. Nach wenigen Minuten wird erneut abdekantiert und das Kupferpulver zweimal mit frischem Aceton nachgespült.

Nach Abdekantieren der Waschlösung wird das Kupfer zwei Stunden im Vakuum bei 90 °C getrocknet. Das so vorbehandelte Kupferpulver wird unmittelbar in der im Folgenden beschriebenen Reaktion eingesetzt.

In einem Young-Hahn-Gefäß werden elementares Tellur und Kupferpulver vorgelegt.

Bei -78 °C wird Pentafluoridethan aufkondensiert. Das Reaktionsgefäß wird in einem Ölbad auf 180 °C erhitzt. Diese Temperatur wird 24 Stunden beibehalten. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wird das entstandene Produkt mittels einer Tieftemperatur-Kondensation im Vakuum vom Reaktionsgemisch getrennt. Um im Rückstand eingeschlossenes Bis(pentafluorethyl)tellur in die auf -196 °C gekühlte Vorlage zu überführen, wird das Reaktionsgefäß nach dem Abkondensieren der Hauptmenge etwa eine halbe Stunde auf 80 °C erwärmt.

Das so erhaltene Bis(pentafluorethyl)tellur wird mit Hilfe einer zweimaligen fraktionierten Kondensation von verbliebenen Resten an Pentafluoridethan befreit. Hierzu werden drei Kühlfallen hintereinander geschaltet, von denen die beiden ersten auf -78 °C, die dritte auf -196 °C gekühlt werden. Während in den beiden ersten Kühlfallen die Hauptmenge Bis(pentafluorethyl)tellur zurückbleibt, sammelt sich in der letzten Kühlfalle Pentafluoridethan, welches noch geringe Mengen Bis(pentafluorethyl)tellur enthält. Das erhaltene Produkt wird bei -196 °C in ein Young-Hahn-Gefäß kondensiert und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Ausbeutebestimmung erfolgt durch Differenzwägung des leeren und befüllten Vorratsgefäßes bei Raumtemperatur.

Der Schmelzpunkt der Verbindung beträgt -114 °C.

Von dem gewonnenen Bis(pentafluorethyl)tellur werden 0,73 g (0,2 mmol) auf vorgelegtes Dichlormethan, bzw. Acetonitril kondensiert. Die Menge wird durch Rückwiegen des Vorratsgefäßes ermittelt. Die Lösung wird bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch vermessen.

Tabelle 1: ^{19}F -NMR-Daten von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ in CH_2Cl_2 (a) und in CH_3CN (b); RT

(a)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung	Lit
-84,5	s	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 28,3	1,5	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$	[17]
-85,6	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 50,9	1	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$	[17]

(b)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung	Lit
-84,0	s	-	1,5	Te(CF ₃ CF ₂) ₂	[17]
-86,9	s	-	1	Te(CF ₃ CF ₂) ₂	[17]

Tabelle 2: ¹²⁵Te-NMR-Daten von (C₂F₅)₂Te in CH₂Cl₂; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Lit
1202,9	m	³ J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 29	Te(CF ₃ CF ₂) ₂	[17]

Von der Reinsubstanz werden ein Gasphasen-IR-, sowie ein Raman-Spektrum aufgenommen.

IR-Spektrum Gas/(cm⁻¹) von Te(C₂F₅)₂ (Gasküvette, 0,1 Torr); RT:

2361,0w 2341,8w 1315,9s 1231,8vs 1148,2m 1100,1m 913,2s 751,6m 614,8w 540,7w

Raman-Spektrum flüssig/(cm⁻¹) von Te(C₂F₅)₂; RT:

1093,9vw 743,9vs 612,0vw 540,5vw 365,2w 295,7vw 252,3m 232,9s 214,4m 119,1w 92,2vw

Zu Vergleichszwecken wird von dem verwendeten Pentafluoridethan ebenfalls ein ¹⁹F-NMR-Spektrum in Dichlormethan, sowie ein Gasphasen-IR-Spektrum erstellt.

Tabelle 3: ¹⁹F-NMR-Spektrum von C₂F₅I in CH₂Cl₂; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung
-66,3	s	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) 315,3	1	CF ₃ CF ₂ I
-85,6	s	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) 284,8	1,5	CF ₃ CF ₂ I

IR-Spektrum Gas/(cm⁻¹) von C₂F₅I (Gasküvette, 0,1 Torr); RT:

2360,4vw 1323,7s 1232,4vs 1162,8s 1112,9s 923,0vs 746,4m 624,1w 545,3w

Testweise wird aus einem Ansatz nach einer Reaktionsdauer von 24 Stunden das Gemisch aus gebildetem Bis(pentafluorethyl)tellur und Pentafluoriodethan über eine Tieftemperaturkondensation abgetrennt, in einem Young-Hahn-Gefäß erneut mit einer frischen Mischung aus Tellur und Kupfer versetzt und für 12 Stunden auf 180 °C erwärmt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und erneutem Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum von der rötlich gefärbten Lösung in Dichlormethan aufgenommen.

Tabelle 4: ^{19}F -NMR-Spektrum des Gemisches nach erneuter Reaktion in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung	Integral	Lit
-66,1	q	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$		
-76,0	s	-		
-82,5	s	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{Te}_2$		[23]
-84,1	s	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$	1,5	[17]
-84,6	s	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$	1	[17]
-85,3	s	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$		
-85,7	s	-		
-86,0	s	-		
-86,8	s	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{Te}_2$		[23]

In einem weiteren Ansatz wird die oben beschriebene Reaktion mit der unter a) angegebenen Ansatzgröße bei 140 °C durchgeführt. Die Reaktionsdauer beträgt 36 Stunden. Die Ausbeute an Bis(pentafluorethyl)tellur beträgt 0,93 g (30 %, bezogen auf $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$).

5.2.0.0 Die Reaktion von Pentafluoriodethan mit [(18-Krone-6)K]Cl

1 g (4,2 mmol) Pentafluoriodethan wird bei -196 °C auf 5 ml gefrorenes Acetonitril kondensiert und das Gemisch auf -40 °C erwärmt. Von dieser Lösung wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen (Tabelle 5).

Unter Rühren wird im Anschluß 1,42 g (4,2 mmol) festes mit Kronenether komplexiertes Kaliumchlorid zugegeben. Die klare, farblose Lösung wird im Anschluß bei -40 °C ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht (Tabelle 5a).

Tabelle 5: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ in CH_3CN ; -40 °C

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung	Integral	Zuordnung
-66,1	s	$^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{C}-\text{F}^{19})$ 315,3	1	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$
-84,9	s	$^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{C}-\text{F}^{19})$ 284,8	1,5	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$

Tabelle 5a: ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in CH_3CN ; -40 °C

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung	Integral	Zuordnung
-77,7	q	$^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{C}-\text{F}^{19})$ 317,7	1	$[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{ICl}]^-$
-84,6	t	$^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{C}-\text{F}^{19})$ 284,3	1,5	$[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{ICl}]^-$

5.3.0.0 Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Chloridionen-Donatoren

5.3.1.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Kaliumchlorid

Versuche ohne Lösungsmittel:

A)

2,66 g (10 mmol) Bis(pentafluorethyl)tellur werden bei -196 °C auf 0,15 g (2 mmol) Kaliumchlorid kondensiert.

Die Mischung wird auf -30 °C erwärmt und unter Rühren auf -30 °C gehalten. KCl geht hierbei nicht in Lösung. Nach etwa 2 Stunden wird die überstehende Flüssigkeit bei -30 °C bis zur Gewichtskonstanz abkondensiert.

Eine Mengenbilanz zeigt sowohl im Reaktionsgefäß als auch in der Vorlage die ursprünglichen Einwaagen an KCl bzw. Bis(pentafluorethyl)tellur.

B)

In einem zweiten Ansatz wird das Gemisch aus Kaliumchlorid und Bis(pentafluorethyl)tellur bei Raumtemperatur gerührt. Die Ansatzgröße entspricht der unter A) angegebenen. Auch hier bleibt das eingesetzte KCl ungelöst.

Das Reaktionsgefäß wird auf 40 °C erwärmt und es wird etwa eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluß wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und die überstehende Tellurverbindung bei -30 °C bis zur Gewichtskonstanz abkondensiert. Auch in diesem Fall ergibt die Mengenzbilanz nach Beendigung der Kondensation unverändert vorliegende Anteile der Ausgangskomponenten.

Versuche in Acetonitril:

0,073 g (0,2 mmol) Bis(pentafluorethyl)tellur werden auf eine Suspension von 0,35 g (4,7 mmol) Kaliumchlorid in Acetonitril kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf -30 °C abgekühlt. Das zugesetzte KCl liegt unverändert in der Lösung vor. Es wird keine Bildung eines weiteren Feststoffes beobachtet. Die Lösung wird sukzessive auf 0 °C, und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und bei der jeweiligen Temperatur ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 6: ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in CH_3CN ; -30 °C

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung	Lit
-83,8	s	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ 282,3	1,5	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$	[17]
-87,9	t	-	1	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$	[17]

Tabelle 7: ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in CH_3CN ; 0 °C

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung	Lit
-84,1	s	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ 284,8	1,5	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$	[17]
-87,5	d	-	1	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$	[17]

Tabelle 8: ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in CH_3CN ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung	Lit
-84,0	s	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ 284,8	1,5	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$	[17]
-86,8	s	-	1	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$	[17]

5.3.2.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit [(18-Krone-6)K]Cl**5.3.2.1 Reaktionen in Dichlormethan**

A)

0,92 g (2,73 mmol) eines 1:1-Gemisches aus KCl und (18-Krone-6) werden bei Raumtemperatur unter Rühren in 15 ml Dichlormethan suspendiert. Das Kronenether-Salz löst sich nicht vollständig, es bleibt eine weißliche Trübung der Lösung bestehen. Die Lösung wird auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 1,0 g (2,73 mmol) Bis(pentafluorethyl)tellur hinzukondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Beim Auftauen bildet sich eine klare, homogene, hellgelbe Lösung. Diese wird etwa 30 Minuten gerührt. Eine Probe dieser Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Äußerlich ist keine Veränderung der Lösung zu beobachten. Von dieser Probe wird bei Raumtemperatur ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 9: ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung
-84,0	s	-	1,5	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}^-$
-91,0	s	-	1	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}^-$

Das gesamte Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und portionsweise mit Pentan versetzt, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Die Zugabe von Pentan wird fortgesetzt, bis keine weitere Fällung mehr zu beobachten ist. Die überstehende pentanhaltige gelbe Lösung wird abpipetiert. Der zurückbleibende Feststoff wird dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und fünf Minuten im Vakuum getrocknet. Es verbleiben 0,94 g einer weißen, feinpulverigen Substanz. Ein Teil des

Pulvers wird bei Raumtemperatur in Dichlormethan gelöst. Im ^{19}F -NMR-Spektrum dieser Lösung sind keine Signale zu sehen.

Vom Feststoff werden außerdem eine Elementaranalyse, sowie ein Massenspektrum erstellt.

Ergebnis der CHN-Analyse des Feststoffs (bezogen auf [(18-Krone-6)K]Cl):

Element	N	C	H
berechnet [%]	-	42,5	7,1
gefunden	0,42	6,88	1,21

Ergebnis der CHN-Analyse des Feststoffs (bezogen auf ein 1:25-Gemisch aus (18-Krone-6) und KCl):

Element	N	C	H
berechnet [%]	-	6,77	1,13
gefunden	0,42	6,88	1,21

Tabelle 10: Massenspektrum des Feststoffes

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
31	6	CH_3O^+
45	100	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$
59	21	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$
73	23	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$
89	70	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2^+$
101	10	$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^+$
117	7	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3^+$
133	22	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3^+$
177	8	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_4^+$
221	1	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_5^+$

Aus der abpipettierten pentanhaltigen Lösung fallen beim Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ nadelförmige, weißliche Kristalle aus, die bei Erwärmung über $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wieder in Lösung gehen.

Die über den Kristallen stehende gelbliche Lösung wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abpipettiert. Die Kristalle werden zweimal mit ca. 5 ml kaltem Pentan gewaschen und im Anschluß bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Dichlormethan versetzt. Es bildet sich unmittelbar eine klare Lösung, von welcher ein Tieftemperatur- ^{19}F -NMR-Spektrum erstellt wird. Dieses weist keine Fluorresonanzen auf.

Von der verbliebenen abpipettierten gelben Lösung wird ebenfalls ein ^{19}F -NMR aufgenommen.

Tabelle 11: ^{19}F -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung in Pentan; $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung
-84,1	s	-	1	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$
-84,3	s	-	1,5	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$

B)

Zu einer Suspension von 0,2 g (0,59 mmol) [(18-Krone-6)K]Cl in 10 ml Dichlormethan werden bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0,75 g (2,0 mmol) Bis(pentafluorethyl)tellur zukondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Es bildet sich eine klare, hellgelbe Lösung. Bei dieser Temperatur wird Dichlormethan im Vakuum allmählich abkondensiert. Nach etwa 3 Stunden bleibt im Reaktionsgefäß ein beiger Feststoff zurück. Die in der Vorlage aufgefangene gelbe Dichlormethanlösung enthält Bis(pentafluorethyl)tellur.

Tabelle 12: ^{19}F -NMR-Spektrum der abkondensierten Lösung in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung	Lit
-84,9	s	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 28,3	1,5	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$	[17]
-86,0	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 50,9	1	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$	[17]

Ein Teil des verbliebenen Feststoffes wird in Dichlormethan gelöst. Die Lösung zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum keine Fluorresonanzen.

Der Feststoff wird elementaranalytisch untersucht.

Ergebnis der CHN-Analyse (bezogen auf [(18-Krone-6)K]Cl):

Element	N	C	H
berechnet [%]:	0	42,5	7,1
gefunden:	0,7	34,2	5,4

5.3.2.2 Reaktion ohne Lösungsmittel

Auf 0,7 g (2,0 mmol) [(18-Krone-6)K]Cl werden bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2,43 g (6,7 mmol) Bis(pentafluorethyl)tellur kondensiert. Das Gemisch wird auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und gerührt. Es bildet sich eine zähe, gelb gefärbte Masse.

Überschüssiges Bis(pentafluorethyl)tellur wird über eine Tieftemperaturkondensation entfernt. Im Verlauf der Kondensation wird die Temperatur des Reaktionsgemisches auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht. Die Kondensation wird bis zur Gewichtskonstanz des Reaktionsgefäßes fortgeführt. Nach 5 Stunden ist keine weitere Gewichtsabnahme des verbliebenen beigen Feststoffes feststellbar. Der Feststoff weist gegenüber dem Gewicht des eingesetzten KCl-Kronenether-Komplexes eine Zunahme von 0,15 g auf. Ein Teil des Festkörpers wird in Dichlormethan gelöst. Von der Lösung wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum erstellt.

Tabelle 13: ^{19}F -NMR-Spektrum des gelösten Rückstands in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Intensität [%]	Zuordnung	Lit
0	s	-	80	CCl_3F (Standard)	
-68,0	s	1	1	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$	
-75,3	s	-	10	-	
-84,0	s	1,5	100	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$	[17]
-84,8	s	1.5	2	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$	
-87,1	s	1	60	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$	[17]

Der Feststoff wird elementaranalytisch untersucht.

Ergebnis der CHN-Analyse (bezogen auf [18-Krone-6-K][(C₂F₅)₂TeCl]:

Element	N	C	H
berechnet [%]:	0	27,2	3,4
gefunden:	0	28,1	3,9

5.3.2.3 Reaktion in Acetonitril

0,29 g (0,85 mmol) eines 1:1-Gemisches aus KCl und (18-Krone-6) werden bei Raumtemperatur unter Rühren in 10 ml Acetonitril gelöst.

Bei -196 °C werden 0,77 g (2,1 mmol) Bis(pentafluorethyl)tellur zukondensiert. Das Reaktionsgemisch wird zunächst auf -30 °C erwärmt und gerührt. Es liegt eine klare, gelbe Lösung vor. Diese wird nach etwa einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und NMR-spektroskopisch vermessen.

Tabelle 14: ¹⁹F-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in CH₃CN; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung	Lit
-84,6	s	³ J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 25,6	1,5	Te(CF ₃ CF ₂) ₂	[17]
-89,0	s	-	1	Te(CF ₃ CF ₂) ₂	[17]

Die Lösung wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit Pentan versetzt. Es bilden sich zwei gelbgefärbte flüssige Phasen. Ein Teil der pentanhaltige Phase wird abpipettiert und auf -78 °C abgekühlt. Die Bildung eines Feststoffes wird nicht beobachtet.

Die restliche zweiphasige Lösung wird zunächst bei -78 °C im Vakuum von Pentan und anschließend bei -10 °C von Acetonitril befreit. Es verbleibt ein zähflüssiger, grüner Rückstand. Ein Teil dieses Rückstandes wird bei Raumtemperatur in Acetonitril gelöst. Von dieser Lösung wird ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen, welches zu dem in Tabelle 14 dargestellten Spektrum identische Resonanzen aufweist.

5.3.3.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Tetraphenylphosphoniumchlorid

0,83 g (2,2 mmol) Tetraphenylphosphoniumchlorid werden bei Raumtemperatur in 10 ml Dichlormethan gelöst.

Es wird eine klare, farblose Lösung erhalten. Auf diese werden bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0,9 g (2,4 mmol) Bis(pentafluorethyl)tellur kondensiert.

Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und etwa eine Stunde gerührt.

Von der klaren, gelben Lösung wird eine Probe entnommen und NMR-spektroskopisch vermessen.

Tabelle 15: ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung
-83,5	s	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 25,1	1,5	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}]^-$
-92,2	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 39,6	1	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}]^-$

Wird die Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, fällt ein weißer Feststoff aus, der bei Erwärmung über $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinaus wieder in Lösung geht. Dieser Prozeß ist reversibel.

Die gelbe Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit Pentan versetzt. Dabei wird die Bildung eines flockigen Feststoffs beobachtet. Die Pentanzugabe wird solange fortgesetzt, bis keine weitere Feststoffbildung mehr erkennbar ist. Die überstehende, gelbliche, pentanhaltige Phase wird abgetrennt. Von dieser Lösung wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 16: ^{19}F -NMR-Spektrum der überstehenden pentanhaltigen Lösung; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung	Lit
-85,6	s	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 28,2	1,5	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$	[17]
-86,3	s	-	1	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$	[17]

Ein Teil des verbliebenen beigen Feststoffes wird 30 Sekunden im Vakuum getrocknet, in Dichlormethan gelöst und im Anschluß ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht. Es sind keine Signale im Fluorspektrum erkennbar.

Vom Festkörper wird eine CHN-Analyse erstellt.

Ergebnis der CHN-Analyse (bezogen auf [Ph₄P]Cl):

Element	N	C	H
berechnet [%]:	0	76,9	5,4
gefunden:	0	65,3	5,5

Vom Feststoff wird außerdem ein Massenspektrum aufgenommen.

Es lassen sich die folgenden Fragmente zuordnen:

Tabelle 17: Massenspektrum des Feststoffes

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
36	5	Cl ⁺
44	9	C ₃ H ₈ ⁺
78	18	C ₆ H ₆ ⁺
108	28	C ₆ H ₅ P ⁺
154	7	(C ₆ H ₅) ₂ ⁺
183/185	45	(C ₆ H ₅) ₂ P ⁺
262	100	(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺
277	13	-
338/339	6	(C ₆ H ₅) ₄ P ⁺
353	2	-

Ein Teil der Dichlormethan-Lösung von [Ph₄P][(C₂F₅)₂TeCl]⁻ wird bei Raumtemperatur in einem Schlenk-Rohr, welches mit einer Entlüftung versehen ist, gelagert. Durch Verdampfen des Lösungsmittels bilden sich an der Gefäßwand farblose, nadelförmige Kristalle, welche einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden. Es kann lediglich die Struktur von [Ph₄P]⁺ nachgewiesen werden.

5.3.4.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit [PNP]-Chlorid

0,79 g (1,4 mmol) [PNP]-Chlorid werden bei Raumtemperatur in 5 ml Dichlormethan suspendiert. Es wird eine trübe Suspension erhalten. Auf diese werden bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0,51 g (1,4 mmol) Bis(pentafluorethyl)tellur kondensiert.

Das Reaktionsgemisch wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und etwa eine Stunde gerührt. Ein Teil der klaren, gelben Lösung wird abgenommen und auf Raumtemperatur erwärmt. Es wird keine Veränderung der Probe beobachtet. Die Probe wird NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 18: ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{PNP}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}]$ in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung
-83,5	s	$^3\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{125}\text{Te})$ 25,1 $^1\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{13}\text{C})$ 286,2	1,5	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}]^-$
-93,5	s	$^2\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{125}\text{Te})$ 38,5 $^1\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{13}\text{C})$ 315,7	1	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}]^-$

Tabelle 19: ^{125}Te -NMR-Daten von $[\text{PNP}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}]$ in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
1117,4	s, br	-	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}]^-$

Tabelle 20: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{PNP}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}]$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
53,6	t	-	CH_2Cl_2
77,3	t	-	CDCl_3
106,7	t,q	$^1\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{13}\text{C})$ 316 $^2\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{13}\text{C})$ 43,3	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}]^-$
119,0	q,t	$^1\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{13}\text{C})$ 286 $^2\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{13}\text{C})$ 64,6	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}]^-$
130,8	m	-	C_6H_5 aus [PNP] ⁺

Tabelle 21: $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -Spektrum von $[\text{PNP}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}]$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
106,7	s	$^1\text{J}(^{125}\text{Te}-^{13}\text{C})$ 419	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}]^-$
119,0	s	-	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}]^-$
127,6	m	-	C_6H_5 aus $[\text{PNP}]^+$
128,4	m		
130,7	m		
133,1	m		
134,9	m		

Das Reaktionsgemisch wird bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es verbleibt ein blassgelbes Pulver, welches noch zweimal mit Pentan ausgewaschen wird. Von der Substanz wird eine CHN-Analyse angefertigt, sowie ein IR und Raman-Spektrum erstellt.

Tabelle 22: Ergebnis der CHN-Analyse (bezogen auf $[\text{PNP}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}]$)

Element	N	C	H
berechnet [%]:	1,49	51,12	3,21
gefunden:	1,44	51,95	3,72

IR- und Raman-Vergleichsspektren des verwendeten $[\text{PNP}]\text{Cl}$:

Tabelle 23: IR-Spektrum von $[\text{PNP}]\text{Cl}$ (KBr-Pressling), $[\text{cm}^{-1}]$ (Intensität); RT

3854(m), 3802(m), 3677(w), 3630(w), 3449(w), 3048, 2986(m), 1588(w), 1482(m), 1437(s), 1255(s), 1184, 1115(vs), 997(m), 752(m), 723(vs), 694(s), 550, 534(vs), 500(s)

Tabelle 24: Raman-Spektrum von $[\text{PNP}]\text{Cl}$ (Glasampulle), $[\text{cm}^{-1}]$ (Intensität); RT

3172(2), 3113(4), 3061(100), 3011(1), 2956(2), 1587(51), 1573(2), 1481(2), 1180(8), 1162(2), 1110(19), 1029(14), 1000(55), 666(10), 615(8), 368(2), 266(3), 251(2), 236(8), 170(2)

Tabelle 25: IR-, Raman-Spektrum von [PNP][(C₂F₅)₂TeCl] (KBr-Pressling, Glasampulle); RT

Die Zuordnung der Banden für das [PNP]-Kation wurden nach Vergleich mit Literaturdaten [59], und den Spektren von [PNP]Cl (Tab. 23,24) getroffen.

Die Zuordnungen der Banden für das Anion wurden durch Vergleich mit Literaturdaten [36,37,38] getroffen.

Wellenzahl [cm ⁻¹](Intensität) IR	Wellenzahl [cm ⁻¹](Intensität) Raman	Zuordnung
3049(m)	3057(65)	[PNP]
1587(w)	1587(33)	[PNP]
1483(m)	1481(1)	[PNP]
1439(s)	1438(2)	[PNP]
1302(s)	1313(3)	n(C-F)
1259(vs)		[PNP]
1224(s)		n _{as} (C-F) aus CF ₃
	1161(4)	n _{anti} (C-F) aus CF ₂
1115(vs)	1110(16)	[PNP]
1076(m)	1071(1)	n(C-F)
997(m)	1000(59)	[PNP]
918(w)		n(C-C)
900(m)	898(2)	-
746(m)	739(6)	d _s (C-F) aus CF ₃
723(vs)	728(2)	[PNP]
692(s)	696(2)	[PNP]
551(s)		d _{as} (C-F) aus CF ₃
532(vs)		[PNP]
497(s)		[PNP]
	283(3)	n(Te-C)
	265(6)	[PNP]
	246(13)	n(Te-Cl)
	223(3)	n _{rock} (C-F) aus CF ₃
	202(17)	n(Te-Cl)

5.4.0.0 Reaktionen von Bis(trifluormethyl)tellur mit Chloridionen-Donatoren

5.4.1.0 Umsetzung von Bis(trifluormethyl)tellur mit Tetraphenylphosphoniumchlorid

0,93 g (2,48 mmol) Tetraphenylphosphoniumchlorid werden unter Rühren bei Raumtemperatur in 5 ml Dichlormethan suspendiert. Nach Abkühlung auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 1,57 g (5,91 mmol) Bis(trifluormethyl)tellur zukondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt. Es wird eine hellgelbe, klare Lösung erhalten. Von dieser wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 26: ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-21,3	q	-	$[\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{Cl})\text{Cl}]^-$
-25,0	t	-	$[\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{Cl})\text{Cl}]^-$
-26,1	s	$^2\text{J}(\text{}^{125}\text{Te}-\text{}^{19}\text{F})$ 104,2 $^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}-\text{}^{19}\text{F})$ 357,3	$[(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]^-$

Im Anschluß werden das Lösungsmittel und überschüssiges Bis(trifluormethyl)tellur bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein blassgelber, pulverförmiger Feststoff, welcher erneut in Dichlormethan gelöst wird.

Tabelle 27: ^{19}F -NMR-Spektrum des wiederaufgenommenen Feststoffs in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-24,1	q	$^2\text{J}(\text{}^{125}\text{Te}-\text{}^{19}\text{F})$ 81,3	$[\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{Cl})\text{Cl}]^-$
-26,4	t	$^2\text{J}(\text{}^{125}\text{Te}-\text{}^{19}\text{F})$ 137,3	$[\text{Te}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{Cl})\text{Cl}]^-$
-28,1	s	$^2\text{J}(\text{}^{125}\text{Te}-\text{}^{19}\text{F})$ 122,0 $^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}-\text{}^{19}\text{F})$ 358,9	$[(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]^-$

Vom Festkörper wird außerdem eine CHN-Analyse angefertigt.

Tabelle 28: CHN-Analyse des Feststoffs (bezogen auf [Ph₄P][Te(CF₃)₂Cl])

Element	N	C	H
berechnet [%]:	-	48,70	3,10
gefunden:	-	43,25	2,56

5.4.2.0 Umsetzung von Bis(trifluormethyl)tellur mit [PNP]Cl

1,04 g (1,8 mmol) [PNP]Cl werden unter Rühren bei Raumtemperatur in Dichlormethan gelöst. Im Anschluß werden 0,57 g (2,1 mmol) Bis(trifluormethyl)tellur bei -196 °C aufkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Das zunächst trübe Gemisch klärt ab -40 °C zu einer gelben Lösung auf. Nach weiteren zehn Minuten Rührens wird die Lösung erneut auf -40 °C abgekühlt und NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 29: ¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung in CH₂Cl₂; -40 °C

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-28,9	s	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) 123 ² J(¹²³ Te- ¹⁹ F) 105	[(CF ₃) ₂ TeCl] ⁻

Tabelle 30: ¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung in CH₂Cl₂; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-30,2	s	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) 116 ² J(¹²³ Te- ¹⁹ F) 96 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) 358,9	[(CF ₃) ₂ TeCl] ⁻

Im Anschluß wird die Reaktionslösung bei -10 °C im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingengt, der Rückstand wird zweimal mit Pentan überschichtet und erneut im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es verbleibt ein gelbliches Pulver, welches elementaranalytisch untersucht wird.

Tabelle 31: Elementaranalyse des Rückstands (bezogen auf [PNP][Te(CF₃)₂Cl])

Ion	theor. Gehalt [Gew.%]	gefundener Gehalt [Gew.%]
Te	15,2	14,7
F	13,6	14,7
Cl	4,2	3,9

Der gefundene Gehalt ist der errechnete Mittelwert aus jeweils drei Einwaagen.

Tabelle 32: CHN-Analyse des Rückstands (bezogen auf [PNP][Te(CF₃)₂Cl])

Element	N	C	H
berechnet [%]:	1,7	54,3	3,6
gefunden:	1,8	57,0	4,4

Eine Schmelzpunktsbestimmung ergab einen Zersetzungspunkt von 104 °C.

Von der Substanz werden ein Raman- sowie ein IR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 33: IR-Spektrum von [PNP][(CF₃)₂TeCl], (KBr-Pressling)

3056(m), 2992(w), 1483(s), 1439(vs), 1283(vs, br), 1265(vs, br), 1194(s), 1184(s), 1165(m), 1115(vs, br), 1063(vs, br), 1030(s), 762(m), 748(s), 723(vs), 649(vs), 546(vs), 534(vs), 502(s).

Tabelle 34: Raman- Spektrum von [PNP][(CF₃)₂TeCl]

3057 (100), 2960 (5), 1588 (59), 1575 (5), 1440 (5), 1163 (6), 1111 (28), 1030 (10), 1000 (82), 727 (3), 709 (5), 685 (4), 664 (19), 617 (7), 534 (4), 362 (6), 268 (3), 227 (42), 194 (5), 176 (1).

Ein Teil der Substanz wird erneut in CH₂Cl₂ gelöst und NMR-spektroskopisch vermessen.

Tabelle 35: ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{PNP}][(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]$ in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-28,2	s	$^2\text{J}(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ 124 $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ 359	$[(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]^-$

Tabelle 36: ^{125}Te -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
1154	spt	$^2\text{J}(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ 124	$[(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]^-$

Tabelle 37: ^{13}C - NMR-Spektrum der Reaktionslösung in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
54	t		CH_2Cl_2
111,4	q,q	$^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ 3	$[(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]^-$

Tabelle 38: $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ - NMR-Spektrum der Reaktionslösung in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
54	t	-	CH_2Cl_2
111,4	s	$^1\text{J}(^{125}\text{Te}-^{13}\text{C})$ 484,5	$[(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]^-$

Tabelle 39: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - NMR-Spektrum der Reaktionslösung in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
54	s	-	CH_2Cl_2
111,4	q,q	$^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ 3	$[(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]^-$

Tabelle 40: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
5,4	s	-	CH_2Cl_2
7,5	m	-	C_6H_5 aus $[\text{PNP}]^+$
7,7	m	-	C_6H_5 aus $[\text{PNP}]^+$

5.5.0.0 Umsetzung von Bis(trifluormethyl)tellur mit Cäsiumfluorid

0,265 g (1 mmol) $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ werden bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ auf 5 ml Acetonitril kondensiert. Die Lösung wird auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Unter Rühren wird 0,152 g (1 mmol) Cäsiumfluorid zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Das zugesetzte Cäsiumfluorid geht im Lauf einer Stunde in Lösung. Es wird eine klare, hellgelbe Lösung erhalten.

Tabelle 41: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Cs}[(\text{CF}_3)_2\text{TeF}]$ in CH_3CN ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-28,7	s	$^2\text{J}(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ 114,2 $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ 356,6	$[(\text{CF}_3)_2\text{TeF}]^-$
-78,6	d		CF_3H
-84,5	s,br		$[(\text{CF}_3)_2\text{TeF}]^-$

Tabelle 42: ^{125}Te -NMR-Spektrum von $\text{Cs}[(\text{CF}_3)_2\text{TeF}]$ in CH_3CN ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
1196	quin	$^2\text{J}(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ 114	$[(\text{CF}_3)_2\text{TeF}]^-$

Tabelle 43: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Cs}[(\text{CF}_3)_2\text{TeF}]$ in CH_3CN ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
112,5	q	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ 356	$[(\text{CF}_3)_2\text{TeF}]^-$

5.6.0.0 Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Fluoridionen-Donatoren

5.6.1.0 Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)tellur mit [(18-Krone-6)K]F

In einem NMR-Röhrchen mit 8 mm Durchmesser werden bei -196 °C 1 g (2,74 mmol) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ auf 5 ml Dichlormethan kondensiert. Zu der hellgelben Lösung werden bei -40 °C nacheinander unter Rühren 0,724 g (2,74 mmol) Kronenether und 0,159 g (2,74 mmol) Kaliumfluorid gegeben. Es wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 44: ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in CH_2Cl_2 ; -40 °C

δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Intensität [%]	Zuordnung
-67,5	s	1	8	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$
-75,2	s		1	-
-81,5	t		2	-
-82,8	s,br		1	-
83,8	s		1	-
-84,5		1,5	100	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$
-85,0	t	1,5	20	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$
-85,3	s		1	-
-87,8	s	1	40	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$

Die Lösung wird bei -40 °C unter Rühren mit Pentan versetzt, bis eine deutliche Trübung der Lösung erkennbar ist. Es wird solange Pentan zugefroren, bis keine weitere Trübung an der Eintropfstelle mehr erkennbar ist. Das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile werden im Vakuum bei 0 °C entfernt. Es verbleibt ein zähflüssiger, farbloser Rückstand, der sich rasch braun zu färben beginnt. Der Rückstand wird mit kaltem Pentan ausgewaschen und erneut getrocknet. Die nun wieder farblose Substanz wird erneut in Dichlormethan gelöst. Es wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 45: ^{19}F -NMR-Spektrum des Rückstandes in CH_2Cl_2 ; $-40\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Intensität [%]	Zuordnung
0	s		1	100	CCl_3F
-40,3	d		0,3	1	-
-69,6	q		0,1	1	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$
-75,5			0,4	40	-
-83,9	s		1,5	50	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$
-84,6	t		0,1	2	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$
-86,2	s	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ 38	1	30	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$

Vom Feststoff wird ein IR-Spektrum aufgenommen. Dieses weist einen Wasserpeak bei 3400 cm^{-1} auf. Eine weitergehende Analyse ist aufgrund der schlechten Qualität des Spektrums nicht möglich.

5.6.2.0 Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Cäsiumfluorid

Zunächst werden 0,5 g (1,36 mmol) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ in 5 ml Propionitril gelöst und bei unterschiedlichen Temperaturen ^{19}F -NMR-spektroskopisch vermessen.

Tabelle 46: ^{19}F -NMR-Spektren von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

T [$^\circ\text{C}$]	δ [ppm] CF_3	δ [ppm] CF_2
-60	-83,7	-88,6
-40	-83,8	-88,2
RT	-84,1	-86,8

Im Anschluß werden drei Reaktionsansätze unterschiedlicher Stöchiometrie untersucht.

a) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ und CsF im Verhältnis 1: 0,25

0,5 g (1,36 mmol) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$,
0,05 g (0,34 mmol) Cäsiumfluorid,
10 ml Propionitril

b) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ und CsF im Verhältnis 1: 0,5

0,5 g (1,36 mmol) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$,
0,1 g (0,68 mmol) Cäsiumfluorid,
10 ml Propionitril

c) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ und CsF im Verhältnis 1: 1

0,5 g (1,36 mmol) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$,
0,2 g (1,36 mmol) Cäsiumfluorid,
10 ml Propionitril

Bis(pentafluorethyl)tellur wird zu einer Suspension von Cäsiumfluorid in Propionitril kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die ansonsten klare, hellgelbe Lösung enthält noch geringe Mengen nicht gelöstes Cäsiumfluorid. Nach einiger Zeit beginnt sich die Lösung dunkelgelb zu färben. Eine Feststoffbildung wird nicht beobachtet. Im Anschluß wird die Lösung auf -60 °C abgekühlt. Auch in der Kälte bleibt die Lösung klar. Das Reaktionsgemisch wird im Anschluß bei verschiedenen Temperaturen NMR-spektroskopisch vermessen.

a) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ und CsF im Verhältnis 1: 0,25

Tabelle 47: ^{19}F -NMR-Spektrum des Gemisches im Verhältnis 1:0,25 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; -60 °C

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-77,3	s, br	nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$
-83,2	s	$^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ 285,1	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$
-92,1	s	$^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ 308,9	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$

Tabelle 48: ^{19}F -NMR-Spektrum des Gemisches im Verhältnis 1:0,25 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; $-40\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-78,3	s,br	nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$
-83,4	s	$^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ 286,0	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]$
-91,8	s	$^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ 312,2	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]$

Tabelle 49: ^{19}F -NMR-Spektrum des Gemisches im Verhältnis 1:0,25 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-79,0	s,br	nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$
-83,6	s	$^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ 286,1	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]$
-90,8	s	nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]$

Eine auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gehaltene Lösung wird nach einer Lagerung von drei Tagen erneut NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 50: ^{19}F -NMR-Spektrum des 1:0,25-Gemisches nach 3d in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; $-40\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-75,5	s	$^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ 296,2	-
-84,8	s	$^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ 286,1	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$
-90,9	s	$^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ 312,8	$\text{Te}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2$

b) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ und CsF im Verhältnis 1: 0,5

Tabelle 51: ^{19}F -NMR-Spektrum des Gemisches im Verhältnis 1:0,5 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; $-40\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-71,4	s	nb	-
-83,5	s	$^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}-\text{}^{19}\text{F})$ 286,1	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]$
-93,0	s	$^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}-\text{}^{19}\text{F})$ 308,9	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]$

Tabelle 52: ^{19}F -NMR-Spektrum des Gemisches im Verhältnis 1:0,5 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; $-20\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-71,5	s	nb	-
-83,5	s	$^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}-\text{}^{19}\text{F})$ 286,1	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]$
-92,9	s	$^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}-\text{}^{19}\text{F})$ 309,2	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]$

Tabelle 53: ^{19}F -NMR-Spektrum des Gemisches im Verhältnis 1:0,5 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; $0\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-71,5	s	nb	-
-83,7	s	$^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}-\text{}^{19}\text{F})$ 286,1	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]$
-92,4	s	$^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}-\text{}^{19}\text{F})$ 308,9	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]$

Tabelle 54: ^{19}F -NMR-Spektrum des Gemisches im Verhältnis 1:0,5 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-71,2	s, br	nb	-
-83,6	s	nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]$
-91,8	s	nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]$

Das Lösungsmittel wird bei -20 °C im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein gelbes, zähflüssiges Öl, welches erneut in Propionitril aufgenommen wird. Es entsteht eine klare gelbe Lösung, die NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur vermessen wird.

Tabelle 55: ^{19}F -NMR-Spektrum der Substanz in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-94,8	s	nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$
-83,0	s	$^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ 284,8	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$
-77,9	s,br	nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$
-71,3	d	-	-

c) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ und CsF im Verhältnis 1: 1

Tabelle 56: ^{19}F -NMR-Spektrum des Gemisches im Verhältnis 1:1 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; -60 °C

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-73,1	s	nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$
-83,7	s	nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$
-91,7	s	nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$

Tabelle 57: ^{19}F -NMR-Spektrum des Gemisches im Verhältnis 1:1 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; -40 °C

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-73,3		nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$
-83,7	s	nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$
-91,5	s	nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$

Tabelle 58: ^{19}F -NMR-Spektrum des Gemisches im Verhältnis 1:1 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; $0\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-73,3		nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$
-83,7	s	nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$
-91,2	s	nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$

Tabelle 59: ^{19}F -NMR-Spektrum des Gemisches im Verhältnis 1:1 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-73,3		nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$
-83,9	s	nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$
-90,7	s	nb	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}]^-$

Das auf Raumtemperatur erwärmte Reaktionsgemisch wird auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und bei dieser Temperatur im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es verbleibt ein intensiv gelber Feststoff. Nach etwa drei Stunden beginnt sich die Substanz dunkel zu färben. Nach zwölf Stunden verbleibt ein schwarz-grauer Feststoff. Dieser wird in Propionitril suspendiert. Es wird eine schwach gelb gefärbte Lösung und ein tiefschwarzer, unlöslicher Rückstand erhalten. Von der Lösung wird ein NMR-Spektrum erstellt. Der schwarze, im Vakuum getrocknete Feststoff löst sich unter Rotfärbung in konzentrierter Schwefelsäure.

Tabelle 60: ^{19}F -NMR-Spektrum der Lösung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Zuordnung
0	s	3	CCl_3F
-74,5	s	1	-
-77,1	s, br	1	-
-82,5	t	1,8	RCF_3
-83,1	s	0,3	-
-85,6	q	0,6	-

5.7.0.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit [(18-Krone-6)K]CN

0,658 g (2 mmol) eines 1:1-Gemisches aus Kronenether und KCN werden bei Raumtemperatur in 5 ml Dichlormethan suspendiert. Auf die Suspension werden bei -60 °C unter Rühren 1,1 g (3 mmol) Bis(pentafluorethyl)tellur kondensiert. Es entsteht eine hellgelbe, klare Lösung. Von der Lösung wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 61: ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in CH_2Cl_2 ; -40 °C

δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Zuordnung
0	s	0,02	CCl_3F
-69,3	s	0,01	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$
-84,8	s	1,5	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCN}]^-$
-85,5	s	0,02	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$
-93,9	s	1	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCN}]^-$

Die Lösung wird auf -10 °C erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dabei wird die Temperatur allmählich auf 0 °C erhöht. Es verbleibt ein gelbes Pulver. Dieses wird in 5 ml Dichlormethan gelöst. Die nun tiefgelbe Lösung wird bei Raumtemperatur erneut NMR-spektroskopisch untersucht. Von der Substanz wird außerdem eine CHN-Analyse angefertigt.

Tabelle 62: ^{19}F -NMR-Spektrum von $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCN}]^-$ in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
0	s	-	CCl_3F
-68,7	s	-	-
-83,6	s	$^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ 289,9	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCN}]^-$
-98,5	s	$^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ 310,2	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCN}]^-$

Tabelle 63: ^{125}Te -NMR-Spektrum von $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCN}]^-$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton-}d_6$; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
763,7	nb	nb	$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCN}]^-$

Tabelle 64: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCN}]^-$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton-}d_6$; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung
206,6	s	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
119,8	q	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCN}]^-$
110,5	t	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCN}]^-$
69,8	t	CH aus Kronenether
53,7	t	CH_2Cl_2
29,8	spt	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

Tabelle 65: $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCN}]^-$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton-}d_6$; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung
206,6	s	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
119,8	s	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCN}]^-$
110,5	s	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCN}]^-$
69,8	t	CH aus Kronenether
53,7	t	CH_2Cl_2
29,8	spt	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

Tabelle 66: CHN-Analyse der Substanz, bezogen auf $[(18\text{-Krone-}6)\text{K}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCN}]$

Element	N	C	H
berechnet [%]:	2,02	29,37	3,48
gefunden:	2,00	29,73	2,95

5.8.0.0 Vorzeichenbestimmung von $^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ für $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

Es werden konzentrierte Lösungen durch Aufkondensieren von 1 g ($\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 2,47 mmol, $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ 3,76 mmol) der jeweiligen untersuchten Tellurverbindungen auf je 3 ml deuteriertes Chloroform bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. Die Lösungen werden auf Raumtemperatur erwärmt und in 5mm-NMR-Röhrchen eingefüllt. Von den einzelnen Verbindungen werden Raumtemperatur-Korrelationspektren erstellt.

Verbindung	korrelierte Kerne	Experiment	Frequenz
$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$	$^{125}\text{Te}, ^{19}\text{F}$	HMQC	282,35/94,85 MHz
$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$	$^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}$	HMQC	282,35/75,47 MHz
$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$	$^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}$	HSQC	470,59/125,75 MHz

Die NMR-Spektren von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ werden mit dem Spektrometer AMX 300 erstellt.

Das NMR-Spektrum von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ wird mit dem Spektrometer DRX 500 aufgenommen.

5.9.0.0 Oxidationsreaktionen

5.9.1.0 Oxidation von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Xenondifluorid

Ansatz: 2,0 g (5,5 mmol) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$
 2,0 g (4,9 mmol) XeF_2
 10 ml Dichlormethan

Ausbeute : 1,2 g (2,9 mmol) $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ (59,1% bezogen auf XeF_2)

2,0 g (5,5 mmol) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ werden in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren portionsweise mit Xenondifluorid, welches im Unterschub vorliegt, versetzt.

Innerhalb von 20 Minuten setzt eine Entfärbung des Reaktionsgemisches ein. Die entstandene klare Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 67: ^{19}F -NMR-Spektrum Lösung in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung	Lit
-80,2	s	-	3,5	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}_2$	[19]
-84,8	s	-	2,1	$\text{Te}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$	[17]
-85,2	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 51	1,4	$\text{Te}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$	[17]
-101,4	„t“	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 144	2,0	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}_2$	[19]
-120,2	quin	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 148	1,0	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}_2$	[19]

Das Lösungsmittel und überschüssiges Bis(pentafluorethyl)tellur werden im dynamischen Vakuum entfernt. $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ bleibt in Form eines weißen, feinkristallinen Pulvers mit einem Schmelzpunkt von $54\text{ }^\circ\text{C}$ (Lit: $57\text{ }^\circ\text{C}$ [19]) zurück. Dieses wird erneut in Acetonitril gelöst. Von der Lösung werden ein ^{19}F - sowie ein ^{125}Te -NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 68: ^{19}F -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ in CH_3CN ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung	Lit
-78,9	t	-	3	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}_2$	[18, 19]
-102,7	„t“	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 146	2	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}_2$	[18, 19]
-122,6	m	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 259,3	0,5	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}_2$	[18, 19]

Tabelle 69: ^{125}Te -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ in CH_3CN ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung	Lit
1219	quin	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}_2$	[46]

5.9.2.0 Oxidation von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Fluor

2,0 g (5,4 mmol) Bis(pentafluorethyl)tellur werden auf 100 ml CCl_3F in einem Rundkolben kondensiert. Die hellgelbe, klare Lösung wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Unter starkem Rühren wird mit Stickstoff verdünntes Fluor langsam durch die Lösung geleitet. Der Verdünnungsgrad $\text{F}_2:\text{N}_2$ beträgt hierbei etwa 1:10. Nach einer Stunde beginnt sich ein weißer Feststoff am Rand des Reaktionsgefäßes abzusetzen. Nach einer weiteren Stunde trübt sich die Lösung deutlich und beginnt sich zu entfärben.

Die Fluoreinleitung wird nach 3 Stunden beendet. Es wird noch ca. 30 Minuten weiter Stickstoff durch die Lösung geleitet, um eventuelle Reste nicht umgesetzten Fluors auszutreiben. Die trübe, farblose Lösung wird im Vakuum eingeeengt. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus. Nach vollständiger Trocknung des Festkörpers im Ölpumpenvakuum bleiben 0,45g eines weißen, stark hygroskopischen Pulvers zurück, welches bei $55\text{ }^\circ\text{C}$ (Lit: $57\text{ }^\circ\text{C}$ [19]) schmilzt.

Eine Probe des Pulvers wird bei Raumtemperatur in Acetonitril gelöst. Von der Lösung wird ein NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 70: ^{19}F -NMR-Spektrum des Oxidationsproduktes in CH_3CN ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung	Lit
-75,9	s	-	-	CF_3COX	
-79,3	t	-	3	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}_2$	[19]
-103,1	„t“	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 145,8	2	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}_2$	[19]
-123,0	m	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 259,9	0,5	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}_2$	[19]

Vom dem gewonnenen Bis(pentafluorethyl)tellurdifluorid wird ein Massenspektrum aufgenommen.

Tabelle 71: Massenspektrum von $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}_2$ (20 eV, 40 °C)

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
50	6	CF_2^+
69	40	CF_3^+
100	8	C_2F_4^+
119	100	C_2F_5^+
130	10	Te^+
149	40	TeF^+
168	18	TeF_2^+
187	5	TeF_3^+
249	55	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)^+$
268	20	$(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeF}^+$
287	63	$(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeF}_2^+$
368	5	$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2^+$
387	51	$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}^+$

5.9.3.0 Oxidation von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Chlor

Ansatz:	1,8 g (4,9 mmol) $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$
	5 ml Dichlormethan
	Einleitungszeit 25 min
Ausbeute:	1,72 g (3,9 mmol) (79,6%) $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$ (bezogen auf $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$)

$\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ wird in 5 ml Dichlormethan aufgenommen und in einem Schlenkrohr mit Gaseinlaß vorgelegt.

Der aus dem Reaktionsgefäß austretende Gasstrom wird durch eine wäßrige Kaliumiodidlösung geleitet, die als Indikator auf überschüssiges Chlor dient.

Unter Rühren wird bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ langsam ein Gasgemisch aus 6 Teilen Stickstoff und 1 Teil Chlor eingeleitet.

Die gelbe Lösung beginnt sich nach etwa 20 Minuten allmählich zu entfärben, und es wird eine Trübung der Lösung beobachtet. Die Gaseinleitung wird im Moment der vollständigen Entfärbung des Reaktionsgemisches abgebrochen. Der Kaliumiodid-Indikator zeigt zu diesem Zeitpunkt noch keine Färbung. Nach weiteren 20 Minuten Rühren wird das Lösungsmittel durch Tieftemperaturkondensation im Ölpumpenvakuum entfernt. Es bleibt ein farbloses, hochviskoses Öl zurück, welches sich nach einigen Minuten bräunlich färbt. Das Öl wird bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in CCl_3F aufgenommen. Es wird eine deutliche Trennung des Reaktionsgemisches in eine überstehende farblose CCl_3F -Phase und einen braun gefärbten Rückstand beobachtet. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt.

Es verbleiben 1,72 g weiße, nadelförmige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von $43\text{ }^\circ\text{C}$. Von der in Dichlormethan gelösten Substanz werden ein ^{125}Te - und ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 72: ^{19}F -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$ in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung
-76,2	s	-		CF_3COX
-77,0	s	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 31	1,5	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}_2$
-93,2	t	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 57	1	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}_2$

Tabelle 73: ^{125}Te -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$ in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung
1107,1	m	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeCl}_2$

5.9.4.0 Oxidation von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Brom

Zu einer Lösung von 2,5 g (9,4 mmol) in 50 ml CCl_3F wird innerhalb einer Stunde unter starkem Rühren bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von 0,65 g (8 mmol) Brom in 20 ml Dichlormethan getropft, welche über einen kühlbaren Tropftrichter ebenfalls auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten wird.

Die Lösung ändert ihre Farbe von einem blassen zu leuchtendem Gelb. Eine Feststoffbildung wird nicht beobachtet.

Von einer Probe dieser Lösung wird ein Raumtemperatur-NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 74: ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung
-65,7	q	-	0,6	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)\text{I}$
-70,0	q	-	0,01	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)\text{Br}$
-75,6	s	-	0,03	CF_3COX
-76,2	s	-	1,5	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeBr}_2$
-77,1	s	-	0,02	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeBr}_3$
-84,1	s	-	0,31	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{Te}$
-84,3	s	-	0,16	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{Te}$
-84,7	t	-	0,7	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)\text{I}$
-85,0	t	-	0,02	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)\text{Br}$
-90,4	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 18,5	1	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeBr}_2$

Das Lösungsmittel wird über eine Tieftemperaturkondensation vollständig entfernt. Es bleibt ein hellgelbes Pulver zurück. Eine Dichlormethan-Lösung dieses Pulvers wird NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 75: ^{19}F -NMR-Spektrum Lösung des Pulvers in CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Zuordnung	Intensität [%]
-74,1	s		$(\text{CF}_3\text{CF}_2)\text{TeBr}_3$	10
-76,2	s	1,5	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeBr}_2$	100
-84,1	s		$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{Te}$	1
-84,6	s		$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{Te}$	1
-90,2	s	1	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeBr}_2$	60
-93,2	s		$(\text{CF}_3\text{CF}_2)\text{TeBr}_3$	2

Der Feststoff wird erneut in Dichlormethan gelöst. Durch Zukondensieren von Diethylether wird umkristallisiert. Es fällt ein gelber, feinkristalliner Niederschlag aus. Nach 24 Stunden wird die Fällung beendet. Der Feststoff wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, zweimal mit frischem Diethylether gewaschen und erneut getrocknet.

Das erhaltene Produktgemisch besitzt einen Schmelzpunkt von 60 °C.

Tabelle 76: ^{19}F -NMR-Spektrum der Verbindung nach dem Umfällen, CH_2Cl_2 ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Zuordnung	Intensität [%]
-70,8	q	0,02	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Br}$	2
-74,3	s	0,2	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)\text{TeBr}_3$	4
-75,7	s	0,2	CF_3COX	8
-76,5	s	1,5	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeBr}_2$	100
-79,9	s	0,01	-	1
-83,8	s	0,02	-	2
-84,6	t	0,04	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Br}$	2
-86,7	s	0,01	-	2
-92,2	s	1	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeBr}_2$	60
-98,1	s	0,1	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)\text{TeBr}_3$	2

5.9.5.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellur mit Bleitetraacetat

Zu einer Lösung von 0,09 g (0,25 mmol) Bis(pentafluorethyl)tellur in Dichlormethan wird bei -40 °C unter Rühren 0,11 g (0,2 mmol) Bleitetraacetat gegeben. Nach 20 Minuten wird eine beginnende Trübung der Lösung beobachtet. Nach einer Stunde wird die nun stark trübe Lösung NMR-spektroskopisch vermessen.

Tabelle 77: Spektrum der Reaktionslösung nach 1 Stunde in CH₂Cl₂; -40 °C

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung
-76,7	s	(CF ₃ CF ₂) ₂ Te(OAc) ₂
-78,0	s	(CF ₃ CF ₂)Te(OAc) ₃
-84,1	s	Te(CF ₃ CF ₂) ₂
-84,6	s	Te(CF ₃ CF ₂) ₂
-95,4	s	(CF ₃ CF ₂) ₂ Te(OAc) ₂
-99,4	s	(CF ₃ CF ₂)Te(OAc) ₃

Nach 24 Stunden hat sich ein feinverteilter, weißer Feststoff gebildet, welcher sich nach Beendigung des Rührens allmählich am Boden des Reaktionsgefäßes absetzt. Die überstehende gelbe Lösung wird vom Festkörper abpipettiert und erneut NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 78: Spektrum der Reaktionslösung nach 24 Stunden in CH₂Cl₂; -40 °C

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-76,7	s	-	(CF ₃ CF ₂) ₂ Te(OAc) ₂
-77,9	s	³ J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 21	(CF ₃ CF ₂)Te(OAc) ₃
-84,1	s	-	Te(CF ₃ CF ₂) ₂
-84,6	s	-	Te(CF ₃ CF ₂) ₂
95,5	s	² J(¹⁹ F- ¹²⁵ Te) 75,3	(CF ₃ CF ₂) ₂ Te(OAc) ₂
99,5	s	-	(CF ₃ CF ₂)Te(OAc) ₃

Der weiße Festkörper wird mit Dichlormethan gewaschen und im Hochvakuum eine Stunde getrocknet.

Vom Festkörper wird ein Massenspektrum aufgenommen.

Tabelle 79: Massenspektrum des Niederschlags (20eV, 180 °C)

(Fragmente mit einer Intensität <1 wurden nicht berücksichtigt)

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
43	33	COCH_3^+
60	19	HOCOCH_3^+
81	29	$\text{CH}_3\text{OCOCH}_3^+$
96	5	$\text{CH}_3\text{OCCH}_3\text{OCH}_3^+$
153	3	-
208	7	Pb^+
225	6	PbO^+
267	26	$\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)^+$
311	1	$\text{PbC}_3\text{O}_4\text{H}_3^+$
321	1	-

5.10.0.0 Reaktionen von Bis(perfluoralkyl)tellurdifluoriden mit Fluoridionen-Donatoren

5.10.1.0 Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)tellurdifluorid mit [TAS]F

5.10.1.1 Reaktionen in Acetonitril

Eine Lösung von 0,1 g (0,25 mmol) Bis(pentafluorethyl)tellurdifluorid in Acetonitril wird bei Raumtemperatur mit 0,1 g (0,4 mmol) [TAS]F versetzt.

Unmittelbar nach der Zugabe wird die klare, farblose Lösung NMR-spektroskopisch vermessen.

Tabelle 80: ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in CH_3CN , Versuch 1; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-85,2	m	-	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-138,8	d	-	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$

Die Umsetzung wird mit 0,23 g (0,57 mmol) $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ und 0,2 g (0,8 mmol) [TAS]F wiederholt. Das Produkt ist wiederum eine klare, farblose Lösung, die NMR-spektroskopisch untersucht wird.

Tabelle 81: ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in CH_3CN , Versuch 2; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Integral	Zuordnung	Literatur
-30,2	quin	-	-	$[\text{TeF}_{4(\text{eq})}\text{F}_{\text{ax}}]^-$	[47]
-38,2	d	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 692	-	$[\text{TeF}_{4(\text{eq})}\text{F}_{\text{ax}}]^-$	[47]
-38,5	s, br	-	-	-	
-67,1	m	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 237	1	$[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeF}_4]^-$	
-74,5	s	-	0,04	-	
-80,0	quin,t	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 7	0,8	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)\text{TeF}_4]^-$	
-85,9	q	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$ 3	1	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$	
-115,5	quin	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 268	0,45	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)\text{TeF}_4]^-$	
-125,0	s	-	-	-	
-139,6	d,q		0,7	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$	
-146,4	s	-	-	[TAS]F	

Tabelle 82: ^{125}Te -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in CD_3CN ; $-30\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
1207,6	quin,m	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 240	$[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeF}_4]^-$

In einem weiteren Versuch werden 0,37 g (0,91 mmol) Bis(pentafluorethyl)tellurdifluorid in 5 ml Acetonitril gelöst und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren mit 0,75g (2,75 mmol) [TAS]F versetzt.

Unmittelbar nach Zugabe des [TAS]F wird eine Probe des Reaktionsgemisches NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 83: ^{19}F -NMR-Spektrum nach Zugabe von [TAS]F in CH_3CN ; $-30\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-75,9	s		CF_3COX
-79,3	t		$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}_2$
-82,2	s		-
-85,6	t		$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-103,9	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 140	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}_2$
-108,3	s		-
-115,0	s		-
-125,0	s		$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{TeF}_2$
131,2	quin		-
-139,1	d,q		$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-149,6	s		$[\text{BF}_4]^-$

Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei -30 °C wird die Lösung erneut vermessen.

Tabelle 84: ^{19}F -NMR-Spektrum nach 24 h in CH_3CN ,; -30 °C

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-66,6	m	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 236,5	$[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeF}_4]^-$
-75,3	s		CF_3COX
-79,7	s		$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)\text{TeF}_4]^-$
-82,0	s		-
-85,4	t		$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-111,7	s		-
-114,9	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 280	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)\text{TeF}_4]^-$
-118,0	s		-
-123,4	s		-
-131,0	quin		-
-138,9	d,quin		$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-149,6	s		$[\text{BF}_4]^-$

Im Anschluß wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Membranpumpenvakuum entfernt.

Es verbleibt ein gelbliches, zähflüssiges Öl, welches auch nach mehrstündiger Trocknung im Ölpumpenvakuum unverändert vorliegt. Das Öl wird nacheinander mit Pentan und Diethylether versetzt und gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittelgemisches und erneuter Trocknung im Vakuum weist die Substanz nach wie vor eine zähflüssige Konsistenz auf. Sie wird erneut in Acetonitril gelöst und NMR-spektroskopisch vermessen.

Tabelle 85: ^{19}F -NMR-Spektrum der Lösung des Öls in CH_3CN ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung
-66,1	s	$[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeF}_4]^-$
-75,6	s	CF_3COX
-79,6	s	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)\text{TeF}_4]^-$
-80,4	s	-
-89,7	s	-
-106,7	s	-
-114,6	s	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)\text{TeF}_4]^-$

Tabelle 86: ^{125}Te -NMR-Spektrum von $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeF}_4]^-$ in CH_3CN ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
1207,3	quin	$^1J(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 240	$[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeF}_4]^-$

Tabelle 87: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeF}_4]^-$ in CH_3CN ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
38,5	q	$^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ 140,5	$[\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_3\text{S}]^+$

Tabelle 88: ^{13}C - ^1H -entkoppeltes NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeF}_4^-$ in CH_3CN ; RT

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung
38,5	s	$[\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_3\text{S}]^+$

5.10.1.2 Reaktion in Dichlormethan:

Die unter 5.10.1.1 beschriebene Umsetzung wird in Dichlormethan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

Es wird eine farblose Lösung erhalten, von welcher ein NMR-Spektrum erstellt wird.

Tabelle 89: ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in CH_2Cl_2 ; $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$

δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Zuordnung
-69,7	s	1,13	$[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeF}_4]^-$
-72,0	s	0,05	-
-74,8	s	0	-
-80,0	t	1	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)\text{TeF}_4]^-$
-85,6	t	0,88	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-115,3	q	0,66	$[(\text{CF}_3\text{CF}_2)\text{TeF}_4]^-$
-128,0	s	0,09	-
-138,1	d,q	-	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$
-152,7	d	-	HF_2^-

5.10.2.0 Umsetzung von Bis(trifluormethyl)tellurdifluorid mit Cäsiumfluorid

0,65 g (2,1 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ werden in 5 ml Acetonitril gelöst und unter Rühren bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0,27 g (1,8 mmol) CsF versetzt. Von der klaren Lösung wird ein NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 90: ^{19}F -NMR-Spektrum der Lösung in CH_3CN ; $-40\text{ }^\circ\text{C}$

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-47,3	s	-	CF_3NH_2
-54,8	s	$J(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 50,3	-
-55,4	s	$^2J(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 71,3	$(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$
-65,7	quin	$^2J(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 193,0	$(\text{CF}_3)\text{TeF}_4^-$
-68,4	q	$^1J(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 205,5	$(\text{CF}_3)\text{TeF}_4^-$
-79,0	d	-	CF_3H
-121,9	s	$^1J(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te})$ 267	$(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$
-149,1	s	-	$[\text{BF}_4]^-$

Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt. Es wird die Bildung eines weißen Niederschlages beobachtet. Die überstehende, klare Lösung zeigt keine Resonanzen im ^{19}F -NMR-Spektrum.

Die Lösung wird abpipettiert und der Festkörper 2 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Von der weißen, sehr hydrolyseempfindlichen Substanz wird ein Zersetzungspunkt bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt.

Es wurde versucht, von dieser Verbindung ein IR- und Ramanspektrum zu erstellen, die Substanz zerfließt jedoch bereits beim Einpressen in KBr.

6.0.0.0 Zusammenfassung

Für die Darstellung von Bis(pentafluorethyl)tellur hat sich der von Beck et al. [23] angegebene Syntheseweg als eine schnelle und effektive Methode erwiesen, bei der das Produkt in lösungsmittelfreiem Zustand und weitgehend frei von Verunreinigungen gewonnen werden kann.

Die Synthese wurde auf die herkömmliche Schlenk-Technik übertragen. Die Reaktionszeiten lassen sich durch den Einsatz von aktiviertem Kupfer senken. Auch für eine nachfolgende Trennung von Pentafluoriodethan vom gebildeten Bis(pentafluorethyl)tellur über eine fraktionierte Kondensation konnten geeignete Parameter gefunden werden.

Bei den Reaktionen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ mit Halogenidionen-Donatoren konnten neue, bisher nicht beschriebene Verbindungen des Typs $\text{M}[(\text{R}_f)_2\text{TeX}]$ ($\text{M} = [\text{Ph}_4\text{P}]$, $[\text{PNP}]$, $[\text{18-Kr-6K}]$, Cs ; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) dargestellt werden. Eine Darstellung mit reinem KCl gelang nicht.

Die Verwendung eines mit Kronenether komplexierten Kaliumchlorids führt zu starken, NMR-spektroskopisch nachweisbaren Wechselwirkungen in der jeweiligen Reaktionslösung, die auf die Bildung eines Chlorotellurates schließen lassen. Eine Isolierung war nicht möglich.

Eine Isolierung des Tellurates in Form eines Feststoffs gelang bei Verwendung von $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$. Die Anwesenheit von $\text{CF}_3\text{TeCF}_2\text{Cl}$ in der Reaktionslösung führt zur Bildung von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{Cl})\text{TeCl}]$.

Eine Isolierung und Charakterisierung gelang in den Fällen $[\text{PNP}][(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}]$ und $[\text{PNP}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}]$.

Die Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ mit $[(\text{18-Krone-6})\text{K}]\text{CN}$ führte zur Bildung eines Bis(pentafluorethyl)cyanotellurats.

In Analogie zu den Untersuchungen von Dukat [22] wurde nachgewiesen, daß Wechselwirkungen von Bis(perfluoralkyl)tellur mit Lewis-Basen im ^{19}F -NMR-Spektrum zu Hochfeldverschiebungen des Signals der Perfluoralkyl-Gruppen führen.

Der entgegengesetzte Gang der $^2\text{J}({}^{125}\text{Te}-{}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ bei Wechselwirkungen mit Lewis-Basen kann mit unterschiedlichen Vorzeichen der jeweiligen Kopplungen erklärt werden. Die $^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ - und die $^2\text{J}({}^{125}\text{Te}-{}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten des $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ werden größer, die $^2\text{J}({}^{125}\text{Te}-{}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante des $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ verkleinert sich.

Die Reaktionslösung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ mit Kronenether-komplexiertem Kaliumfluorid zeigte im ^{19}F -NMR-Spektrum Signale, welche auf eine Wechselwirkung der beteiligten Substanzen schließen lässt. Eine Isolierung gelang nicht. Aus der Umsetzung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ mit CsF konnte $\text{Cs}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}]$ als Feststoff erhalten werden.

Die oxidative Halogenierung von $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ zeigt eine Abstufung hinsichtlich der Selektivität bei der Darstellung der Verbindungen $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeX}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) und gleicht in ihrem Verlauf in vieler Hinsicht dem von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$.

Sowohl bei der Fluorierung mit elementarem Fluor, als auch bei Verwendung von XeF_2 wurde $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ erhalten. Ein Überschuß an XeF_2 führt ebenso zur Zersetzung der Verbindung wie zu drastische Bedingungen bei der Verwendung von Elementarfluor [vgl. 20].

$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$ konnte ab einer Chlor/Stickstoff-Verdünnung von 1:6 in reiner Form erhalten werden. Die Einleitung stärker konzentrierter Chlor-Stickstoffgemische führte zur Bildung von $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeCl}_3$ als Nebenprodukt.

Bei der Bromierung bildete sich bei der Aufarbeitung der Substanz ein Gemisch aus $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeBr}_2$ und $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{TeBr}_3$.

Mit Bleitetraacetat findet eine Oxidation zu $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ und $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Te}(\text{OAc})_3$ statt. Die Reaktion verläuft jedoch deutlich langsamer als die entsprechenden oxidativen Halogenierungen.

Eine Reindarstellung gelang bei $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ und $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeCl}_2$. Weitergehende Experimente sollten die Ermittlung optimaler Reaktionsbedingungen zur Synthese von reinem $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeBr}_2$ und $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ beinhalten.

Die Versuche zur Umsetzung von Bis(perfluoralkyl)tellurdifluoriden mit Fluoridionen-Donatoren ergaben abweichende Ergebnisse zu bereits bekannten analogen Reaktionen [vgl. 13]. In allen durchgeführten Reaktionen entstand (Perfluoralkyl)tetrafluorotellurat.

7.0.0.0 Literaturverzeichnis

- [1] A.A. Banks, H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine und V. Kirvigan,
J. Chem. Soc. (1948) 2188.
- [2] H.J. Emeleus und R.N. Haszeldine,
J. Chem. Soc. (1949) 2953.
- [3] G. A. Silvey und G. H. Cady,
J. Am. Chem. Soc. **72** (1950) 3624.
- [4] J. W. Dale, H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine,
J. Chem. Soc. (1958) 2939.
- [5] T. N. Bell, B. J. Pullman und B. O. West,
Austr. J. Chem. **16** (1963) 722.
- [6] R. J. Lagow, L. L. Gerchman, R. A. Jacob und J. A. Morrison,
J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 518.
- [7] T. J. Juhlke, R. W. Braun, T. R. Bierschenk und R. J. Lagow,
J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 3229.
- [8] M. Schmeißer, R. Walter und D. Naumann,
Z. Anorg. Allg. Chem. **464** (1980) 233.
- [9] S. Herberg und D. Naumann,
Z. Anorg. Allg. Chem. **492** (1982) 95.
- [10] S. Herberg und D. Naumann,
Z. Anorg. Allg. Chem. **494** (1982) 151.

- [11] D. Naumann und S. Herberg,
J. Fluorine Chem. **19** (1982) 205.
- [12] S. Herberg und D. Naumann,
Z. Anorg. Allg. Chem. **494** (1982) 159.
- [13] D. Naumann und B. Wilkes,
Z. Anorg. Allg. Chem. **560** (1988) 147.
- [14] H. L. Paige und J. Passmore,
Inorg. Nucl. Chem. Lett. **9** (1973) 277.
- [15] D. Naumann und G. Klein,
Z. Anorg. Allg. Chem. **550** (1987) 162.
- [16] K. T. Higa und D. C. Harris,
Organometallics (1989) 674.
- [17] a) C. Lichenheim,
Dissertation, Universität zu Köln (1993).
b) R. Kasemann, C. Lichenheim, G. Nowicki und D. Naumann
Z. Anorg. Allg. Chem. **621** (1995) 213.
- [18] C. D. Desjardins, C. Lau und J. Passmore,
Inorg. Nucl. Chem. Lett. **10** (1974) 151.
- [19] C. Lau, J. Passmore, E. K. Richardson und T. K. Whidden,
Can. J. Chem. **63** (1985) 2273.
- [20] W. Krebber,
Diplomarbeit, Universität zu Köln (1998).

- [21] Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1990.
- [22] W. Dukat,
Dissertation, Universität Dortmund (1986).
- [23] J. Beck, A. Haas, W. Herrendorf und H. Heuduk,
J. Chem. Soc., Dalton Trans (1996) 4463.
- [24] J. Mehrabani, mündliche Mitteilung.
- [25] N. Kornblum,
Angew. Chem. **87** (1975) 797.
- [26] D. Naumann, T. Roy, B. Caeners, D. Hütten, K.-F. Tebbe, und T. Gilles,
Z. Anorg. Allg. Chem. **626** (2000) 999.
- [27] N.F. Cheetham, A.D.E. Pullin,
Chem. Comm. (1965) 418.
- [28] N.F. Cheetham und A.D.E. Pullin,
Chem. Comm. (1967) 233.
- [29] N.F. Cheetham, I.J. McNaught, A.D.E. Pullin,
Aust. J. Chem. **27** (1974) 973.
- [30] P.M. Spaziante und V. Gutmann,
Inorg. Chim. Acta (1971) 273.
- [31] V. Gutmann und E. Wychera,
Inorg. Nucl. Chem. Letters **2** (1966) 257.
- [32] V. Gutmann,
Angew. Chem. **82** (1970) 858.

- [33] R. Minkwitz, R. Bröchler und M. Berkei,
Z. Anorg. Allg. Chem. **622** (1996) 1749.
- [34] N. V. Kirij, Y. L. Yagupolskii, N. Maggiasosa, W. Tyrra und D. Naumann,
J. Fluorine Chem. **112** (2001) 213.
- [35] M. Ghassemzadeh, K. Harms und K. Dehnicke,
Chem. Ber. **129** (1995), 259.
- [36] D. A. C. Compton und D. M. Rayner,
J. Phys. Chem. **86** (1982) 1628.
- [37] R. J. H. Clark, J. R. Foley und J. Loraine,
J. Phys. Chem. **101** (1997) 9260.
- [38] S. Herberg,
Dissertation, Universität Dortmund (1981).
- [39] B. Wilkes,
Dissertation, Universität Dortmund (1988).
- [40] W. Gombler,
J. Am. Chem. Soc. **104** (1982) 6616.
- [41] S. E. Johnson, J. A. Deiters, R. O. Day und R. R. Holmes,
J. Am. Chem. Soc. **111** (1989) 3250.
- [42] H. Stenger und K. Dehnicke,
Z. Naturforsch. **22b** (1992) 1054.
- [43] R. Eujen und B. Hoge,
Magnetic Resonance in Chemistry **35** (1997) 707.

- [44] H.O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun,
 ^{13}C -NMR, Thieme Verlag Stuttgart (1984).
- [45] S. Braun, H.O. Kalinowski, S. Berger,
150 and more Basic NMR Experiments, Wiley VCH (1998) 305.
- [46] J. Mogias,
unveröffentlichte Ergebnisse.
- [47] R.J. Morris und K.C. Moss,
J. Fluorine Chem. **13** (1979) 551.
- [48] K. O. Christe und W.W. Wilson,
J. Fluorine Chem. **47** (1990) 117.
- [49] T. Roesberg,
Diplomarbeit, Universität zu Köln (2000).
- [50] F. Gall,
Dissertation, Universität Dortmund (1989).
- [51] P. Panne,
Diplomarbeit, Universität zu Köln (2001).
- [52] J. K. Ruff und W. J. Schlienz,
Inorg. Synth. **15** (1974)
- [53] W. J. Middleton und C. Ford,
US Patent 3,940,402 (1976).
- [54] A. Türk,
Diplomarbeit, Universität zu Köln (1995).

- [55] L. V. Streng und A. G. Streng,
Inorg. Chem. **4** (1965) 1370.
- [56] A. D. Campbell und P. A. Dawson,
Mikrochim. Acta [Wien] **I** (1983) 489.
- [57] H. H. Willard und P. Young,
J. Am. Chem. Soc. **52** (1930) 554.
- [58] G. Jander, K. F. Jahr und H. Knoll,
Maßanalyse, Band 2617, Verlag Walter de Gruyter Berlin, New York (1973).
- [59] A. Martinsen und J. Songstadt,
Acta Chem. Scand. **A31** (1977) 645.

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. D. Naumann betreut worden.

Köln, den 14.10. 2002

Lebenslauf

Name: Wolfgang Krebber
Geburtsdatum: 24.02.1964
Geburtsort: Kaufbeuren
Anschrift: Münstereifelerstr. 51, 50937 Köln
Tel.: 0221-9416915
Familienstand: verheiratet

Schul- und Berufsausbildung:

1970-1974 Grundschule
1974-1982 Staatl. Gymnasium Kaufbeuren
1982-1984 Staatl. Fachoberschule
Mai 1984 Fachabitur
1984-1986 Studium der Betriebswirtschaft an der
Fachhochschule Augsburg
1986-1987 Studienkolleg Hebo Bonn
Okt. 1987 Abitur
April 1988 - März 1998 Studium der Chemie an der Universität zu Köln
März 1998 Diplom
seit April 1998 Promotion am Lehrstuhl II, Institut für
Anorganische Chemie der Universität zu Köln
April 1998 - März 2002 Beschäftigung als Wissenschaftliche Hilfskraft
am Institut für Anorganische Chemie
der Universität zu Köln
seit Sept. 2002 Anstellung als Chemiker bei Buchen UmweltService,
Köln-Niehl