

NOTIZEN

Die Hydrolyse von TeF_6 The Hydrolysis of TeF_6

Walter Tötsch und Fritz Sladky*

Institut für Anorganische und Analytische
Chemie der Universität,
Innrain 52a, A-6020 InnsbruckZ. Naturforsch. **38b**, 1025–1026 (1983);
eingegangen am 18. März 1983Tellurium Hexafluoride, Hydrolysis,
Stereochemistry, ^{125}Te NMR Spectra

The stereochemistry of the hydrolysis of tellurium hexafluoride has been followed up by ^{125}Te NMR spectroscopy for each individual step of replacement of fluorine by a hydroxy group.

Die Stabilität von SF_6 gegen Hydrolyse – im Gegensatz zu TeF_6 – ist ein vielzitiertes Beispiel für den Einfluß sterischer Faktoren auf die Reaktivität. Thermodynamisch sind beide Reaktionen stark begünstigt.

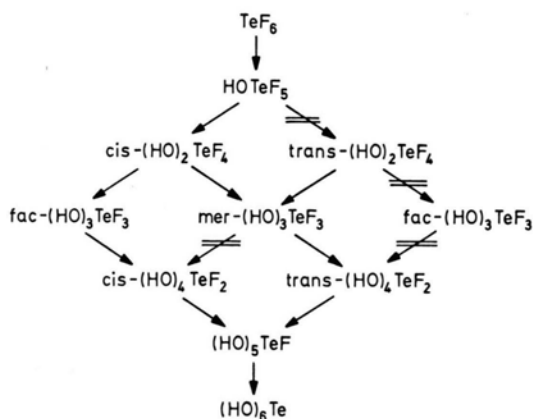
Erst etwa 60 Jahre nach der Beobachtung von Prideaux [1], daß TeF_6 innerhalb 24 h zu Orthotellursäure hydrolysiert, wurde das System $\text{TeF}_6\text{-H}_2\text{O}$ näher untersucht. Durch Papierchromatographie [2] und hauptsächlich ^{19}F -NMR-Spektroskopie [3, 4] wurde gezeigt, daß die Hydrolyse über Zwischenstufen von Fluorotellursäuren, $\text{TeF}_n(\text{OH})_{6-n}$ verläuft. Genauere Aussagen, speziell über die einzelnen Reaktionsschritte konnten nicht gemacht werden, da von den acht prinzipiell möglichen Fluorotellursäuren fünf nur durch ein Singu-

lett im ^{19}F -NMR-Spektrum charakterisiert sind. Anhand von ^{125}Te -NMR-Spektroskopie und Isolierung der entscheidenden Zwischenstufen gelang es nunmehr, jeden einzelnen Hydrolyseschritt zu verfolgen (Schema I).

Das überraschendste Ergebnis ist, daß mit einer einzigen Ausnahme alle Hydrolyseschritte streng stereospezifisch verlaufen. Flüssiges TeF_6 bildet mit Wasser eine zweite Phase und reagiert bei Raumtemperatur innerhalb von Stunden zu Pentafluorotellursäure [5]. Im zweiten, raschen Hydrolyseschritt wird innerhalb weniger Minuten ausschließlich *cis*-Tetrafluorotellursäure gebildet. Die Hydrolyse dieser Verbindung, die nur sehr langsam über mehrere Tage hinweg erfolgt, ist der einzige Schritt, in dem beide der möglichen Stereoisomere, und zwar *fac*- und *mer*- $\text{TeF}_3(\text{OH})_3$ gebildet werden, allerdings nicht im 1:1-Verhältnis, das sich aufgrund rein statistischer Überlegungen ergeben würde. *trans*-Tetrafluorotellursäure, die kein Hydrolyseprodukt von TeF_6 ist und auf anderem Weg dargestellt wurde [6], hydrolysiert wiederum streng stereospezifisch innerhalb weniger Minuten zu *mer*- $\text{TeF}_3(\text{OH})_3$. Eine Identifizierung der beiden im nächsten Hydrolyseschritt prinzipiell möglichen Stereoisomeren der Difluorotellursäure, ist weder durch ^{19}F - noch ^{125}Te -NMR möglich, da in beiden Fällen jeweils gleiche Spinsysteme vorliegen. Wir stellten daher durch Umsetzung mit Diazomethan die entsprechenden Tetramethoxyverbindungen dar. Eine Unterscheidung der Isomeren im ^{125}Te -NMR-Spektrum wird dadurch möglich, daß im Spektrum von *cis*- $\text{TeF}_2(\text{OCH}_3)_4$ jede durch die Kopplung mit Fluor auftretende Triplettresonanzlinie durch das Paar der jeweils sechs nicht-äquivalenten Methylprotonen in ein Septett von Septetts aufgespalten wird. Beim entsprechenden *trans*-Isomeren hingegen ist jede Triplettresonanz durch die Kopplung mit den 12 äquivalenten Methylprotonen in ein Multiplett von 13 Linien aufgespalten. Dadurch kann gezeigt werden, daß *fac*- $\text{TeF}_3(\text{OH})_3$ ausschließlich zu *cis*- $\text{TeF}_2(\text{OH})_4$ und *mer*- $\text{TeF}_3(\text{OH})_3$ ausschließlich zu *trans*- $\text{TeF}_2(\text{OH})_4$ hydrolysiert. Die im nächsten Hydrolyseschritt gebildete Monofluorotellursäure ist sehr labil gegenüber weiterer Hydrolyse und Dismutierung in Orthotellursäure und *cis*- $\text{TeF}_2(\text{OH})_4$. Die wichtigsten ^{125}Te -NMR-Daten der Fluorotellursäuren sind in Tab. I zusammengefaßt.

Getrennt durchgeführte Isomerisierungsversuche an den einzelnen Säuren bei Temperaturen um 100°C ergeben eine größere thermodynamische Stabilität von *trans*- $\text{TeF}_4(\text{OH})_2$ gegenüber *cis*- $\text{TeF}_4(\text{OH})_2$ und von *cis*- $\text{TeF}_2(\text{OH})_4$ gegenüber *trans*- $\text{TeF}_2(\text{OH})_4$, während *mer*- und *fac*- $\text{TeF}_3(\text{OH})_3$ in etwa gleiche Stabilität besitzen. Die Isomerisierungs-

Schema I



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Sladky.
0340-5087/83/0800-1025/\$ 01.00/0

Tab. I. ^{19}F - und ^{125}Te -NMR-Daten für $(\text{HO})_n\text{TeF}_{6-n}$.

	Spinsystem	$\delta^{19}\text{F}_A$	$\delta^{19}\text{F}_B^a$	$^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$	$\delta^{125}\text{Te}^b$	$^1J(\text{TeF}_A)$	$^1J(\text{TeF}_B)$	Lösungsmittel
TeF_6	$\text{A}_6(\text{X})$	-55			544	3715		Reinsubstanz (fl.)
HOTeF_5	$\text{A}_4\text{B}(\text{X})$	-49	-43	190	601	3552	3339	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$
<i>cis</i> - $(\text{HO})_2\text{TeF}_4$	$\text{A}_2\text{B}_2(\text{X})$	-40	-26	149	648	3324	3256	$\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$
<i>trans</i> - $(\text{HO})_2\text{TeF}_4$	$\text{A}_4(\text{X})$	-35			639	3465		$\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$
<i>fac</i> - $(\text{HO})_3\text{TeF}_3$	$\text{B}_3(\text{X})$	-28			678		3136	$\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$
<i>mer</i> - $(\text{HO})_3\text{TeF}_3$	$\text{A}_2\text{B}(\text{X})$	-37	-23	132	671	3307	3247	$\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$
<i>cis</i> - $(\text{HO})_4\text{TeF}_2$	$\text{B}_2(\text{X})$		-22		695		3079	CH_3CN
<i>trans</i> - $(\text{HO})_4\text{TeF}_2$	$\text{A}_2(\text{X})$	-34			709	2895		CH_3CN
$(\text{HO})_5\text{TeF}$	$\text{B}(\text{X})$		-18		722		2754	CH_3CN
$(\text{HO})_6\text{Te}$	(X)				707			H_2O

^a rel. CFCl_3 , $\text{F}_A = \text{F trans F}$, $\text{F}_B = \text{F trans O}$; ^b rel. Me_2Te .

reaktionen verlaufen jedoch derartig langsam, daß sie ohne Einfluß auf die Hydrolysereaktionen bei Raumtemperatur bleiben. Daraus ergibt sich, daß kinetische Faktoren und nicht die thermodynamische Stabilität der Hydrolyseprodukte den beobachteten Reaktionsverlauf bestimmen. Die Frage nach dem Reaktionsmechanismus, speziell ob intermediär siebenfach koordiniertes Tellur [7] an den Hydrolysereaktionen beteiligt ist, bleibt jedoch vorerst noch offen.

Experimentelles

HOTeF_5 [2], *cis*- und *trans*- $(\text{HO})_2\text{TeF}_4$ [6] wurden nach Literaturangaben dargestellt. *cis*- $(\text{HO})_4\text{TeF}_2$ wird durch Lösen von Orthotellursäure in 48% HF und anschließendes Abpumpen im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene erhalten, *trans*- $(\text{HO})_4\text{TeF}_2$ durch 12 h Hydrolyse von *trans*- $(\text{HO})_2\text{TeF}_4$ und an-

schließender Kristallisation bei 0 °C. Um $(\text{HO})_5\text{TeF}$ zu erhalten, wird Orthotellursäure in siedendem Wasser gelöst und eine äquimolare Menge 48% HF zugetropft und anschließend im Ölpumpenvakuum zur Trockene eingedampft. Aus dem Rückstand wird die Verbindung mit CH_3CN extrahiert. Der Reinheitsgrad der Verbindungen wurde NMR-spektroskopisch überprüft.

Zur Hydrolyse wird die entsprechende Säure (ca. 50 mg) in H_2O (ca. 0,1 ml) gelöst und der Reaktionsverlauf in NMR-Röhrchen mit Teflonsleeves zwischen 0 °C bis 90 °C über eine Zeitdauer bis zu 24 h NMR-spektroskopisch verfolgt. Die rasch verlaufenden Hydrolyseschritte sind am besten in CH_3CN -Lösung bei Zusatz geringer Mengen an H_2O beobachtbar.

^{19}F - und ^{125}Te -NMR-Spektren: Geräte EM-360 L der Fa. Varian und WP-80 der Fa. Bruker.

- [1] E. B. R. Prideaux, J. Chem. Soc. **89**, 322 (1906).
 [2] A. Engelbrecht und F. Sladky, Monatsh. Chem. **96**, 159 (1965).
 [3] G. W. Fraser und G. D. Meikle, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 624.
 [4] U. Elgad und H. Selig, Inorg. Chem. **14**, 140 (1975).

- [5] A. Engelbrecht, W. Loreck und W. Nehoda, Z. Anorg. Allg. Chem. **360**, 88 (1968).
 [6] W. Tötsch und F. Sladky, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 927.
 [7] H. Selig, S. Sarig und S. Abramowitz, Inorg. Chem. **13**, 1508 (1974).