

**Beiträge zur Chemie der
Ester, Amide und niedrig schmelzenden Salze von
Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Christoph Alexander Jablonka

aus Hilden

Düsseldorf, August 2012

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie,
Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Walter Frank

Korreferent: Prof. Dr. Manfred Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 07.11.2012

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Oktober 2008 bis Mai 2012 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. Walter Frank durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Walter Frank danke ich für die interessante Aufgabenstellung, für stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft und für den mir gewährten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile der vorliegenden Arbeit bereits veröffentlicht:

A. Jablonka, K. Koppe, W. Frank, N. V. Ignat'ev, *Perfluoralkylphosphinate – Zugang zu einer neuen Generation von Ionischen Flüssigkeiten*, **2010**, Vortrag 14. Deutscher Fluortag, Schmitten.

A. Jablonka, K. Koppe, W. Frank, N. V. Ignatyev, M. Schulte, *Alkyl esters of bis(fluoroalkyl)phosphinic acids*, **2012**, zum Patent angemeldet, Merck Patent GmbH, Darmstadt.

K. Koppe, A. Jablonka, P. Barthen, W. Frank, N. V. Ignat'ev, *Perfluoroalkylphosphorus Compounds – Versatile Reagents for Various Applications*, **2012**, Vortrag 20th International Symposium on Fluorine Chemistry, Kyoto.

A. Jablonka, K. Koppe, W. Frank, N. V. Ignat'ev, *Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure-ester – funktionalisierte Alkylierungsmittel*, **2012**, Vortrag 15. Deutscher Fluortag, Schmitten.

*„denn von allen gedanken
schätze ich doch am meisten
die interessanten“*

Frank Spilker

Für meine Eltern

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. Walter Frank bedanke ich mich für die stete Unterstützung während meiner Promotion, seine Diskussionsbereitschaft und hilfreichen Anregungen, sowie den mir eingeräumten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Manfred Braun danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt Karsten Koppe für seine lehrreiche und intensive Betreuung und seine stete Unterstützung.

Herrn Dr. Nikolai Ignat'ev danke ich, weil er den Anstoß zu den in dieser Arbeit behandelten Forschungsgebieten gegeben hat.

Der Firma Merck KGaA danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Peter Barthen, Vural Bilir, Christoph Breitenstein, Michaela Meyer und Myroslav Vysotsky danke ich für den intensiven und stetigen Austausch, sowohl auf fachlicher als auch auf privater Ebene.

Für die Durchführung der thermischen Analysen und Elementaranalysen, sowie für die Versorgung mit Chemikalien und Laborausrüstung bedanke ich mich bei Herrn Peter Roloff.

Für die Aufnahme von Schwingungsspektren und die Durchführung von Röntgenbeugungsexperimenten, sowie für die geduldige Unterstützung bei der *in-situ*-Kristallzucht bedanke ich mich bei Frau Eleonore Hammes.

Für die Hilfestellung bei den quantenchemischen Berechnungen bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Maik Finze.

Danke auch an alle aktuellen und ehemaligen Kollegen, die mich alle auf ihre eigene Art und Weise unterstützt und die Atmosphäre im Institut geprägt haben: Gabriella

Antonicelli, Aleksandra Atatrah, Sara Bajorat, Lukas Belter, Bernd Bredenhagen, Verena Breuers, Dieter Dethmann, Georgi Genchev, Thomas Hahn, Cora Helmbrecht, Alexander Himmelpach, Stefan Jörgens, Andreas Kühne, Lasse Langner, Thorsten Meier, Nne Meyer, Christian Müller, Christos Nikolaou, Sven Parizek, Joshy Parookkaran, Wolfgang Poll, Guido Reiß, Andre Schäfer, Sascha Schloots, Melanie Seidemann, Katarzyna Skierkowska, Jan Sprenger, Athina Stefanidou, Thomas Trella, Nina van Gellecom, Jan van Megen, Martin van Megen, Vivian Verheyen, Julia Volk und Sarah Wallus.

Philip Bialach und Arndt Karschin danke ich für eine schöne und lustige gemeinsame Studienzeit und ihre Freundschaft.

Kerstin, ich danke dir für alles, vor allem für dein Verständnis und deine stete Ermutigung.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, Henryk und Krystyna Jablonka, für ihr Vertrauen, ihre Ermutigung und stetige Unterstützung.

Liste der verwendeten Abkürzungen

BMPL	1,1-Butylmethylpyrrolidinium
BPL	1-Butylpyrrolidin
d	Tag(e)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>differential scanning calorimetry</i>)
DTA	Differenz-Thermoanalyse
ECF	elektrochemische Fluorierung (<i>electrochemical fluorination</i>)
EMIM	1-Ethyl-3-methylimidazolium
EMPL	1,1-Ethylmethylpyrrolidinium
EPYR	1-Ethylpyridinium
FEP	Perfluorethylenpropylen-Copolymer (<i>fluorinated ethylene propylene</i>)
FT	Fourier-Transformation
h	Stunde(n)
ΔH_{mk}	molare Kristallisationsenthalpie
ΔH_{ms}	molare Schmelzenthalpie
HPC	Hochleistungsrechnen (<i>high-performance computing</i>)
HSAB	<i>hard and soft acids and bases</i>
IL(s)	Ionische Flüssigkeit(en) (<i>Ionic Liquid(s)</i>)
IR	Infrarot
xJ	Kopplungskonstante über x Bindungen
LM	Lösungsmittel
MIM	1-Methylimidazol
min	Minute
MMIM	1,3-Dimethylimidazolium
MMPL	1,1-Dimethylpyrrolidinium
MPL	1-Methylpyrrolidin
n.b.	nicht bestimmt
NBO	natürliches Bindungsorbital (<i>natural bond orbital</i>)
Nd:YAG	Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat
NMR	Kernspinresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
PFA	Perfluoralkoxy-Polymer
ppm	<i>parts per million</i>

PTFE	Polytetrafluorethylen
R _F	Perfluoralkylgruppe
r _w	van-der-Waals-Radius
RT	Raumtemperatur
T _k	Kristallisationstemperatur
T _{Sdp.}	Siedepunkt
T _{Smp.}	Schmelzpunkt
T _{Zers.}	Zersetzungstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
VSEPR	Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung (<i>valence shell electron pair repulsion</i>)
Δv _{1/2}	Halbwertsbreite
δ	chemische Verschiebung
δ _w	Deformationsschwingung/Wippschwingung
ε ₀	elektrische Feldkonstante
η	dynamische Viskosität
ν	kinematische Viskosität
ν	Streckschwingung
ν _{as}	asymmetrische Streckschwingung
ν _s	symmetrische Streckschwingung
ρ	Dichte

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Organophosphorchemie	1
1.2	Organophosphorchemie mit perfluorierten Substituenten	5
2.	Aufgabenstellung	11
3.	Eigene Ergebnisse I:	14
	Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester, $(R_F)_2P(O)OR$	
3.1	Alkoholyse von Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, mit Alkalimetallfluoriden bzw. $[N(CH_3)_4]F$ als Katalysatoren	18
3.2	Vergleich der Alkoholyse von $(C_2F_5)_3P=O$ und $(C_4F_9)_3P=O$	26
3.3	Bildung von cyclischen Dioxaphosphinanen: ein Spezialfall der Alkoholyse von $(C_2F_5)_3P=O$	29
3.4	Charakterisierung von Fluoroxoperfluoralkylphosphaten durch NMR- und Schwingungsspektroskopie	32
3.5	Charakterisierung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureestern durch NMR-Spektroskopie	35
3.6	Festkörperstruktur des Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylesters, $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$	37
3.7	Reaktivität	43
4.	Eigene Ergebnisse II:	56
	Ionische Flüssigkeiten mit Bis(perfluoralkyl)phosphinatonen, $[(R_F)_2PO_2]^-$	
4.1	Synthese	58
4.2	Thermisches Verhalten	63
4.3	Festkörperstruktur	69
4.2	Viskosität	78
5.	Eigene Ergebnisse III:	81
	Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureamide, $(R_F)_2P(O)NRR'$	
5.1	Aminolyse von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurefluoriden, $(R_F)_2P(O)F$	85

Inhaltsverzeichnis

5.2	Alkoholyse von <i>N</i> -Alkyltris(perfluoralkyl)phosphazenen, (R _F) ₃ P=NR	91
5.3	Vergleich der Reaktivität von (C ₂ F ₅) ₂ P(O)F und (C ₄ F ₉) ₂ P(O)F bzw. (C ₂ F ₅) ₂ P(O)NHC ₄ H ₉ und (C ₄ F ₉) ₂ P(O)NHC ₄ H ₉ gegenüber Nukleophilen	96
5.4	Charakterisierung von <i>N</i> -Butylaminofluortris(pentafluorethyl)phosphoran, (C ₂ F ₅) ₃ P(F)NHC ₄ H ₉ , und <i>N</i> -Butyltris(pentafluorethyl)phosphazen, (C ₂ F ₅) ₃ P=NC ₄ H ₉ , durch NMR- und Schwingungsspektroskopie	99
5.5	Charakterisierung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurealkyl- amiden durch NMR-Spektroskopie	102
6.	Experimenteller Teil	106
6.1	Allgemeine Arbeitsmethoden	106
6.2	Analytik	107
6.2.1	NMR-Spektroskopie	107
6.2.2	Schwingungsspektroskopie	109
6.2.3	Thermische Analyse	109
6.2.4	Schmelzpunktbestimmung	110
6.2.5	Viskositätsmessung	111
6.2.6	Kristallstrukturbestimmung	111
6.2.7	Elementaranalyse	111
6.2.8	Bestimmung des Wassergehaltes	112
6.3	Reinigung von Ausgangsverbindungen	112
6.4	Synthesen von Ausgangsverbindungen	114
6.4.1	Synthese von Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, (C ₂ F ₅) ₃ P=O	114
6.4.2	Synthese von Tris(nonafluorbutyl)phosphinoxid, (C ₄ F ₉) ₃ P=O a) ...durch Reaktion von (C ₄ F ₉) ₃ PF ₂ und ((CH ₃) ₃ Si) ₂ O b) ...durch Reaktion von (C ₄ F ₉) ₃ PF ₂ und CaO und Kristallisation	116
6.4.3	Synthese von Bis(pentafluorethyl)trifluorphosphoran, (C ₂ F ₅) ₂ PF ₃	119

Inhaltsverzeichnis

6.4.4	Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurefluorid, (C ₂ F ₅) ₂ P(O)F	120
6.4.5	Synthese von Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäurefluorid (C ₄ F ₉) ₂ P(O)F	120
6.4.6	Synthese von <i>N</i> -Butylaminofluortris(pentafluorethyl)- phosphoran, (C ₂ F ₅) ₃ P(F)NHC ₄ H ₉	121
6.4.7	Synthese von <i>N</i> -Butyltris(pentafluorethyl)phosphazen, (C ₂ F ₅) ₃ P=NC ₄ H ₉	122
6.4.8	Synthese von Natriumphenolat, Na[C ₆ H ₅ O]	123
6.4.9	Synthese von 2-(2',2',2'-Trifluorethoxy)ethanol, CF ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	124
6.4.10	Synthese von <i>N</i> -Butyltrimethylsilylamin, (CH ₃) ₃ SiNHC ₄ H ₉	124
6.4.11	Synthese von <i>N,N</i> -Diethyltrimethylsilylamin, (CH ₃) ₃ SiN(C ₂ H ₅) ₂	125
6.5	Reaktionen mit Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden	125
6.5.1	Reaktion von (C ₂ F ₅) ₃ P=O und CH ₃ OH	125
6.5.2	Reaktion von (C ₂ F ₅) ₃ P=O und C ₂ H ₅ OH	126
6.5.3	Reaktion von (C ₂ F ₅) ₃ P=O und CF ₃ CH ₂ OH	126
6.5.4	Reaktion von (C ₄ F ₉) ₃ P=O und C ₂ H ₅ OH	126
6.5.5	Reaktionen von (C ₂ F ₅) ₃ P=O, C ₂ H ₅ OH und 0,1 Äquivalenten Alkalimetallfluorid (NaF, KF, RbF, CsF) bzw. [N(CH ₃) ₄]F	127
6.5.6	Reaktion von (C ₂ F ₅) ₃ P=O und Alkalimetallfluoriden (NaF, KF, RbF, CsF) bzw. [N(CH ₃) ₄]F in CH ₃ CN	127
6.5.7	Reaktion von (C ₂ F ₅) ₃ P=O und Alkalimetallfluoriden (RbF, CsF) in <i>n</i> -Hexan	128
6.5.8	Reaktion von (C ₂ F ₅) ₃ P=O, CF ₃ CH ₂ OH und 0,1 KF	129
6.5.9	Reaktion von (C ₄ F ₉) ₃ P=O, CF ₃ CH ₂ OH und 0,1 KF	130
6.5.10	Reaktion von (C ₂ F ₅) ₃ P=O und Na[C ₆ H ₅ O]	130
6.5.11	Reaktion von (C ₂ F ₅) ₃ P=O, HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH und 0,1 KF	131
6.5.12	Reaktion von (C ₂ F ₅) ₃ P=O, (C ₂ H ₅) ₂ NH und 0,1 KF	132

Inhaltsverzeichnis

6.5.13	Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ und 0,2 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$	132
6.5.14	Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ und $\text{Li}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	133
6.5.15	Reaktion von $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{O}]$ und $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$	133
6.5.16	Reaktion von $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{O}]$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	134
6.5.17	Reaktion von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{O}]$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	134
6.6	Synthesen von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureestern	135
6.6.1	Synthese und Kristallisation von Bis(pentafluorethyl)-phosphinsäuremethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$	135
6.6.2	Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	138
6.6.3	Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurepentadeuteroethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{D}_5$	138
6.6.4	Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-9-decylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2$	139
6.6.5	Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurepropargylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	140
6.6.6	Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-2-(allyloxy)ethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	140
6.6.7	Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-3-brompropylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	141
6.6.8	Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorpentylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	141
6.6.9	Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-2-(2',2',2'-trifluorethoxy)ethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$	142
6.6.10	Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurephenylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$	143
6.6.11	Synthese von Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäureethylester, $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	143

Inhaltsverzeichnis

6.7	Reaktionen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureestern	144
6.7.1	Stabilitätsuntersuchungen von $(R_F)_2P(O)OR$	144
6.7.2	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$ und $C_6H_5NHNH_2$	145
6.7.3	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$ und $C_6H_5SCH_3$	145
6.7.4	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$ und $S(C_6H_5)_2$	146
6.7.5	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$ und $P(OC_2H_5)_3$	147
6.7.6	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$ und $(C_2H_5O)_3P=O$	147
6.7.7	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$ und $(C_6H_5O)_3P=O$	147
6.7.8	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$ und [EMIM]Cl	148
6.7.9	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OC_2H_5$ und MPL	148
6.7.10	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OC_2H_5$ und $C_6H_5NHNH_2$	149
6.7.11	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OC_2H_5$ und $S(C_6H_5)_2$	148
6.7.12	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OC_2H_5$ und $O(C_4H_9)_2$	150
6.7.13	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OC_2D_5$ und $(C_2H_5O)_3P=O$	150
6.7.14	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)O(CH_2)_8CH=CH_2$ und $N(C_8H_{17})_3$	151
6.7.15	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)O(CH_2)_8CH=CH_2$ und $P(C_4H_9)_3$	151
6.7.16	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ und $O(C_2H_5)_2$	151
6.7.17	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_2CH_2CH_2Br$ und $P(C_4H_9)_3$	152
6.7.18	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_2CH_2CH_2Br$ und $O(C_4H_9)_2$	152
6.7.19	Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OC_6H_5$ und MIM	152
6.8	Reaktionen mit Alkylierungsmitteln	152
6.8.1	Reaktion von $CF_3SO_3CH_3$ und $S(C_6H_5)_2$	152
6.8.2	Reaktion von $CF_3SO_3CH_3$ und $O(C_4H_9)_2$	153
6.8.3	Reaktion von $(CH_3O)_2SO_2$ und $S(C_6H_5)_2$	153
6.8.4	Reaktion von $CF_3C(O)OCH_3$ und $S(C_6H_5)_2$	154
6.9	Synthesen von Ionischen Flüssigkeiten mit Bis(perfluoralkyl)phosphinatanionen	155
6.9.1	Synthese und Kristallisation von 1,3-Dimethylimidazoliumbis(pentafluorethyl)phosphinat, [MMIM][$(C_2F_5)_2PO_2$]	155
6.9.2	Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(pentafluorethyl)phosphinat, [EMIM][$(C_2F_5)_2PO_2$]	158

Inhaltsverzeichnis

6.9.3	Synthese von 1-Propargyl-3-methylimidazolium- bis(pentafluorethyl)phosphinat, [CH≡CCH ₂ MIM][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	159
6.9.4	Synthese von 3-[2-(Allyloxy)ethyl]-1-methylimidazolium- bis(pentafluorethyl)phosphinat, [CH ₂ =CHCH ₂ OCH ₂ CH ₂ MIM][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	160
6.9.5	Synthese von 1-(3-Brompropyl)-3-methylimidazolium- bis(pentafluorethyl)phosphinat [BrCH ₂ CH ₂ CH ₂ MIM][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	161
6.9.6	Synthese von 1-Methyl-3-[2-(2',2',2'-trifluorethoxy)- ethyl]imidazoliumbis(pentafluorethyl)phosphinat, [CF ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ MIM][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	162
6.9.7	Synthese von 1,1-Dimethylpyrrolidinium- bis(pentafluorethyl)phosphinat, [MMPL][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	163
6.9.8	Synthese von 1,1-Butylmethylpyrrolidinium- bis(pentafluorethyl)phosphinat, [BMPL][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	164
6.9.9	Synthese von 1-Methyl-1-propargylpyrrolidinium- bis(pentafluorethyl)phosphinat, [CH≡CCH ₂ MPL][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	165
6.9.10	Synthese von 1-Ethylpyridinium- bis(pentafluorethyl)phosphinat, [EPYR][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	166
6.9.11	Synthese von 1-[2-(Allyloxy)ethyl]pyridinium- bis(pentafluorethyl)phosphinat, [CH ₂ =CHCH ₂ OCH ₂ CH ₂ PYR][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	167
6.9.12	Synthese von Triethylmethylammonium- bis(pentafluorethyl)phosphinat, [(C ₂ H ₅) ₃ NCH ₃][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	168
6.9.13	Synthese von Trioctylpropargylammonium- bis(pentafluorethyl)phosphinat, [(C ₈ H ₁₇) ₃ NCH ₂ C≡CH][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	169
6.9.14	Synthese von Tributylethylphosphonium- bis(pentafluorethyl)phosphinat, [(C ₄ H ₉) ₃ PC ₂ H ₅][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	170

Inhaltsverzeichnis

6.9.15	Synthese, Kristallisation, Hydrolyse und Thermolyse von Methyltriphenoxyphosphonium-bis(pentafluorethyl)phosphinat, [(C ₆ H ₅ O) ₃ PCH ₃][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	171
6.9.16	Synthese von 1,1,2,3,3-Pentamethylisouronium-bis(pentafluorethyl)phosphinat, [((H ₃ C) ₂ N) ₂ COCH ₃][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	174
6.9.17	Synthese und Kristallisation von 1,1,2,3,3-Pentamethyl-guanidiniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, [((H ₃ C) ₂ N) ₂ CNHCH ₃][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	175
6.9.18	Synthese von Methyl-diphenylsulfonium-bis(pentafluorethyl)phosphinat, [(C ₆ H ₅) ₂ SCH ₃][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	178
6.9.19	Synthese von Ethylmethylphenylsulfonium-bis(pentafluorethyl)phosphinat, [(CH ₃)(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅)S][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	178
6.9.20	Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(nonafluorbutyl)phosphinat, [EMIM][(C ₄ F ₉) ₂ PO ₂]	179
6.10	Reaktionen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurefluoriden	180
6.10.1	Reaktion von (C ₂ F ₅) ₂ P(O)F und (C ₄ H ₉) ₂ NH	180
6.10.2	Reaktion von (C ₂ F ₅) ₂ P(O)F und 1,7 Äquivalenten (C ₄ H ₉) ₂ NH	181
6.10.3	Reaktion von (C ₂ F ₅) ₂ P(O)F und (CH ₃) ₃ SiN(C ₂ H ₅) ₂	181
6.10.4	Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-butylamid, (C ₂ F ₅) ₂ P(O)NHC ₄ H ₉ , durch Reaktion von (C ₂ F ₅) ₂ P(O)F und (CH ₃) ₃ SiNHC ₄ H ₉	182
6.10.5	Reaktion von (C ₂ F ₅) ₂ P(O)F und [N(CH ₃) ₄]F	183
6.10.6	Reaktion von (C ₂ F ₅) ₂ P(O)F und KF	183
6.10.7	Reaktion von (C ₂ F ₅) ₂ P(O)F und [N(CH ₃) ₄][(C ₂ F ₅) ₂ P(F) ₂ O]	184
6.10.8	Reaktion von (C ₄ F ₉) ₂ P(O)F und (CH ₃) ₃ SiN(C ₂ H ₅) ₂	184
6.10.9	Synthese von Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäure-butylamid, (C ₄ F ₉) ₂ P(O)NHC ₄ H ₉ , durch Reaktion von (C ₄ F ₉) ₂ P(O)F und (CH ₃) ₃ SiNHC ₄ H ₉	185

Inhaltsverzeichnis

6.11	Reaktionen mit <i>N</i> -Alkyltris(perfluoralkyl)phosphazenen	187
6.11.1	Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$ und CH_3OH	187
6.11.2	Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	188
6.11.3	Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$ und $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	189
6.12	Quantenchemische Berechnungen	189
7.	Zusammenfassung	191
8.	Summary	195
9.	Literaturverzeichnis	199
10.	Anhang	207

1. Einleitung

1.1 Organophosphorchemie

Organophosphorverbindungen sind im engeren Sinne durch Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen gekennzeichnet, wobei auch organische Derivate der unterschiedlichen anorganischen Phosphorsäuren zu dieser Substanzklasse gezählt werden. Die Anfänge der Organophosphorchemie gehen auf die Arbeiten von Thénard und Hofman aus dem 19. Jahrhundert zurück. Hier wurden zum ersten Mal die Darstellung von Phosphanen^[1, 2] und Alkylphosphonaten^[3] beschrieben. Am Ende des 19. Jahrhunderts und mit Beginn des 20. Jahrhunderts vertieften und etablierten Michaelis und Arbusow dieses Forschungsgebiet. Daher werden sie auch noch heute als Pioniere der Organophosphorchemie angesehen.^[4] Die Grundlage ihrer Arbeiten ist die Reaktion von Phosphiten und Alkylhalogeniden, bei der Phosphonsäureester gebildet werden.^[5, 6]



Heutzutage ist eine nahezu unüberschaubare Anzahl von Organophosphorverbindungen bekannt, deren Eigenschaften mitunter äußerst ambivalent sein können. So sind Phosphate Bausteine von Desoxyribonukleinsäuren,^[7] die essentiell für alle Lebewesen sind, wohingegen Fluorphosphorsäurealkylester toxisch sind^[8] und als Insektizide und chemische Kampfstoffe Verwendung finden. Die stetige Forschung im Bereich der Organophosphorchemie führt zu einer Vielzahl neuer Verbindungen, die u.a. Anwendung finden als^[4]

- Agrarchemikalien (Insektizide, Herbizide, Pflanzenwachstumsregulatoren)
- medizinisch wirksame Substanzen (Krebsmedikamente, Virostatika, Antibiotika, Medikamente bei Knochenerkrankungen)
- Katalysatoren mit metallkoordinierten tertiären Phosphanen
- Brandschutzmittel für Fasern und Kunststoffe

Einleitung

- Weichmacher und Stabilisatoren für Kunststoffe
- selektive Extraktionsmittel für Metalle aus Erzen
- Additive in Mineralölprodukten
- Korrosionsschutzmittel

Die vielfältigen Eigenschaften und Anwendungsgebiete lassen sich u.a. auf die unterschiedlichen möglichen Oxidationszahlen des Phosphors und Koordinationsmöglichkeiten am Phosphoratom zurückführen. Bis ca. 1950 waren ausschließlich Organophosphorverbindungen bekannt, bei denen drei (z. B. Phosphane und Phosphite) oder vier (z. B. Phosphonate, Phosphinate und Phosphate) Atome bzw. Atomgruppen direkt an das Phosphoratom gebunden sind.^[4] Seitdem wurden viele Verbindungen entdeckt (und auch etabliert), bei denen das Phosphoratom ein (z. B. Phosphaalkine), zwei (z. B. Phosphaalkene), fünf (z. B. Phosphorane) oder auch sechs (z. B. Hexahalogenophosphate) Bindungspartner besitzt. Dabei sind die Substituenten über Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindungen an das Phosphoratom gebunden. Die Koordination und Bindungssituation kann wie folgt systematisiert werden: der Buchstabe Sigma σ gibt die Anzahl der Substituenten an und der Buchstabe Lambda λ beschreibt die Gesamtzahl von σ - und π -Bindungen.^[4] So können die Koordination und Bindungssituation beispielsweise von Phosphanen, R_3P , durch σ^3, λ^3 (drei Substituenten, drei Bindungen) und die von Phosphinsäuren, $R_2P(O)OH$, durch σ^4, λ^5 (vier Substituenten, fünf Bindungen) ausgedrückt werden. Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über diese Systematik.

Tabelle 1.1: Systematische Benennung von Organophosphorverbindungen in Abhängigkeit der Koordinationszahl σ und der Anzahl der Bindungen λ .

Benennung	Struktur	Substanzklasse
σ^1, λ^1	R-P	Phosphinidene
σ^1, λ^3	R-C \equiv P	Phosphaalkine

Einleitung

σ^2, λ^3	$R_2C=PR$	Phosphaalkene
	$RO-P=O$	Oxophosphane
	$R-P=S$	Thioxophosphane
	$R-P=NR$	Iminophosphane
	$RP=PR$	Diphosphene
σ^2, λ^2	$[R_2P]^+$	Phospheniumionen
σ^3, λ^3	R_3P	Phosphane
	$RP(OR)_2$	Dialkylphosphonite
	$(RO)_3P$	Trialkylphosphite
σ^3, λ^5	$R-PO_2$	Dioxophosphorane
	$RO-PO_2$	Alkylmetaphosphate
	$RP(O)(=CH_2)$	Methylenoxophosphorane
	$RP(=CH_2)_2$	Bis(methylen)phosphorane
σ^4, λ^4	$[R_4P]^+$	Phosphoniumionen
σ^4, λ^5	$R_3P=O$	Phosphinoxide
	$RP(O)(OH)_2$	Phosphonsäuren
	$R_2P(O)OH$	Phosphinsäuren
	$RO-P(O)(OH)_2$	Alkylphosphate
	$(RO)_2P(O)OH$	Dialkylphosphate
	$(RO)_3P=O$	Trialkylphosphate
σ^5, λ^5	R_5P	Phosphorane
σ^6, λ^6	$[R_6P]^-$	Phosphate

Dies ist eine vereinfachte Darstellung. R steht für einen organischen Rest. Bei den σ^3 - und σ^4 -Verbindungen kann O durch S, Se oder =NR und RO durch RS oder R_2N ersetzt werden. Bei den σ^5 - und σ^6 -Verbindungen kann R durch RO, RS, R_2N oder Halogene ersetzt werden.

Die durch Röntgenbeugung experimentell bestimmten Werte für die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungslänge betragen durchschnittlich 1,813 Å für tetravalente und 1,855 Å für trivalente Phosphoratome.^[9] Diese sind länger als Bindungen des leichteren Gruppenhomologen Stickstoff zu Kohlenstoff (N-C-Bindungslänge: 1,469 Å^[9]). Mit einer durchschnittlichen Bindungsenergie von ca. 270 kJ/mol ist die P-C-Bindung thermisch stabil. Phosphinoxide und Phosphonate sind besonders stabil und werden erst bei 150 bis 200 °C, in einigen Fällen auch bei höheren Temperaturen, thermisch zersetzt.^[4]

Eine besondere Rolle in der Organophosphorchemie nimmt die Phosphorylgruppe, P=O, ein. Sie ist Bestandteil aller organischen Derivate der Phosphorsäure und die häufigste funktionelle Gruppe in Organophosphorverbindungen. Aufgrund der Bindungsenergie von ca. 560 kJ/mol^[10] wird die Phosphorylgruppe leicht gebildet und ist thermisch außerordentlich stabil. Hier sind signifikante Unterschiede zu strukturell ähnlichen Stickstoffverbindungen zu erkennen. Phosphane lassen sich mühelos oxidieren (häufig ist Luftsauerstoff ausreichend) und Phosphinoxide können erst durch starke Reduktionsmittel wie z. B. Lithiumaluminiumhydrid, LiAlH₄,^[11] reduziert werden. Im Gegensatz dazu werden Aminoxyde durch Reaktion von Aminen mit starken Oxidationsmitteln wie beispielsweise Wasserstoffperoxid synthetisiert.^[12] Aminoxyde können problemlos reduziert werden und sind somit Oxidationsmittel. Im Vergleich zu der Carbonylgruppe, C=O, an der eine Vielzahl von Reaktionen möglich ist,^[13] kann die Phosphorylgruppe als auffällig reaktionsträge angesehen werden. So sind Reaktionen am Sauerstoffatom der P=O-Gruppe erst bei der Umsetzung mit starken Alkylierungsmitteln zu beobachten (s. Abschnitt 3.7).

Zum Verständnis von nukleophilen Substitutionsmechanismen an vierfach koordinierten Phosphorverbindungen sind Kenntnisse über die dabei auftretende fünffach koordinierte Phosphorspezies unentbehrlich.^[14] Das Nukleophil koordiniert über ein einsames Elektronenpaar an das Lewis-saure, tetraedrisch substituierte Phosphoratom. Dabei wird ein pentavalentes Zwischenprodukt erzeugt oder ein pentavalenter Übergangszustand durchlaufen. Die Geometrie des Zwischenproduktes ist nachweislich die einer trigonalen Bipyramide, wenn nicht durch hohe sterische Ansprüche oder Ringspannung die einer tetragonalen Pyramide bevorzugt wird.^[15] Dabei sind die Positionen der Substituenten nicht fix, sondern unterliegen periodischen Änderungen, die durch die Konzepte der Berry-

Pseudorotation^[16] oder der Turnstile-Rotation^[17] beschrieben werden können. Durch Eliminierung eines Substituenten geht die trigonal-bipyramidale Koordination wieder in eine tetraedrische über.

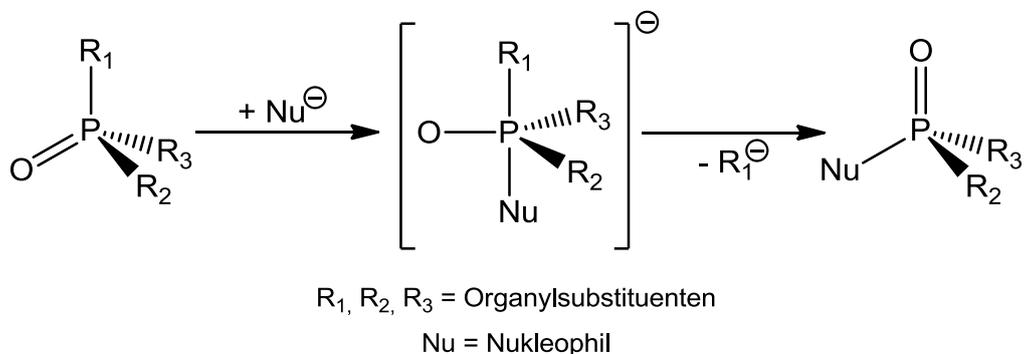
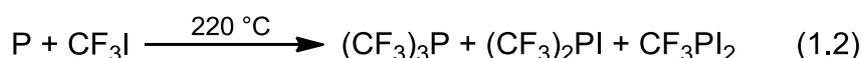


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des nukleophilen Substitutionsmechanismus an einer vierfach koordinierten Phosphorverbindung, der über ein fünffach koordiniertes Zwischenprodukt verläuft.

Durch spektroskopische Methoden können Organophosphorverbindungen strukturell untersucht und charakterisiert werden, wobei besonders die NMR-Spektroskopie hervorzuheben ist. Das einzige natürlich vorkommende Phosphorisotop ist ³¹P, das eine Kernspinquantenzahl von 1/2 besitzt^[18] und somit NMR-aktiv ist. Aufgrund der skalaren Kopplung mit anderen NMR-aktiven Kernen können so, zusätzlich zu ¹H-, ¹³C- und (im Falle von fluorhaltigen Substituenten) ¹⁹F-NMR-Spektren, wertvolle strukturelle Informationen über Organophosphorverbindungen erhalten werden.

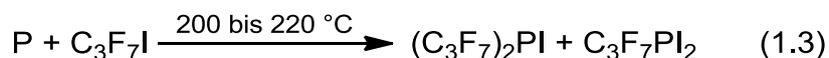
1.2 Organophosphorchemie mit perfluorierten Substituenten

Die ersten Organophosphorverbindungen mit perfluorierten Substituenten wurden 1950 durch Umsetzung von elementarem Phosphor und Trifluoriodmethan, CF₃I, dargestellt.^[19] Durch diese Reaktion ist ein Gemisch aus drei Trifluormethylderivaten zugänglich.



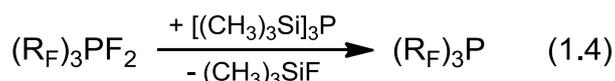
Einleitung

Bei der analogen Reaktion mit Heptafluoridpropan, C_3F_7I , wird das vollständig perfluoralkylierte Phosphan nicht gebildet.^[20]



Die Trifluormethylphosphane bilden zum einen die Grundlage für Umsetzungen zu Bis(trifluormethyl)phosphan, $(CF_3)_2PH$, und weiteren Derivaten mit Fluor-, Chlor- und Cyanosubstituenten.^[21, 22] Diese Derivate dienen ihrerseits wiederum als Präkursoren, z. B. für Aminophosphane^[23] und gemischte Phosphane mit Alkyl- und Perfluoralkylsubstituenten.^[24] Zum anderen sind durch Hydrolyse die entsprechende phosphonige Säure, $CF_3P(O)(H)OH$, sowie die Trifluormethylphosphon-, $CF_3P(O)(OH)_2$, und Bis(trifluormethyl)phosphinsäure, $(CF_3)_2P(O)OH$, zugänglich.^[25-27] Für einen vertiefenden Überblick über die Anfänge der Organophosphorchemie mit perfluorierten Substituenten sei an dieser Stelle auf einen Übersichtsartikel von 1971 verwiesen.^[28] Auffällig ist, dass bis dato Perfluoralkylverbindungen des Phosphors fast ausschließlich auf Trifluormethyl- und Heptafluorpropyl-derivate limitiert waren. So wurde erst 1968 über das erste *iso*-Heptafluorpropyl-^[29] und 1970 über das erste Pentafluorethyl-derivat berichtet.^[30]

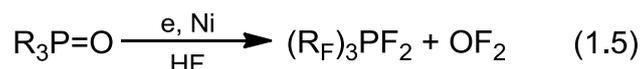
Mittlerweile sind Methoden etabliert, die es ermöglichen, auch Organophosphorverbindungen mit länger-kettigen Perfluoralkylgruppen zu synthetisieren. Es kann elementares Fluor genutzt werden, um in inerten Lösungsmitteln (Trichlorfluormethan und 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan) Trialkylphosphane zu den entsprechenden Difluortris(perfluoralkyl)phosphoranen, $(R_F)_3PF_2$, zu fluorieren. Diese fünfwertigen Phosphorverbindungen können mit Tris(trimethylsilyl)phosphan, $[(CH_3)_3Si]_3P$, unter Bildung von Trimethylfluorsilan, $(CH_3)_3SiF$, und nicht näher charakterisierten trimethylsilylierten Polyphosphanen zu den entsprechenden Tris(perfluoralkyl)phosphanen reduziert werden.^[31]



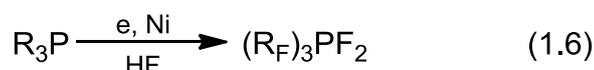
Bei einer anderen Methode werden Organophosphorverbindungen durch elektrochemische Fluorierung (ECF) in Perfluoralkyl-derivate umgewandelt. Der

Einleitung

Simons-Prozess, der eine Variante der ECF darstellt, wird vielfach genutzt, um Wasserstoffatome an organischen Substraten durch Fluoratome auszutauschen. Hierbei wird die zu fluorierende Substanz in wasserfreiem Fluorwasserstoff gelöst und an einer Nickelanode elektrolysiert.^[32] Sowohl durch die elektrochemische Fluorierung von Trialkylphosphinoxiden, $R_3P=O$,^[33] als auch von Trialkylphosphanen, R_3P ,^[34] können Difluortris(perfluoralkyl)phosphorane synthetisiert werden.



Ausbeute: 24 bis 46 %



Ausbeute: 49 bis 74 %

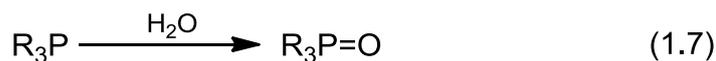
In beiden Fällen nehmen die Ausbeuten mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes ab, wobei die Ausbeuten bei Trialkylphosphanen als Ausgangsmaterial im Allgemeinen deutlich höher sind. Auch die Vermeidung des toxischen Oxidationsmittels Sauerstoffdifluorid, OF_2 , macht die Variante der ECF mit Trialkylphosphanen attraktiver. Dabei werden als Nebenprodukte hauptsächlich Phosphorptafluorid, PF_5 , und Perfluoralkane gebildet. Da der Simons-Prozess, anders als bei der Umsetzung mit elementarem Fluor, nicht nur im Labormaßstab durchgeführt werden kann und der Einsatz von kostenintensiven fluorierten Lösungsmitteln entfällt, ist diese Methode auch von industrieller Relevanz.^[35]

Der Austausch von Kohlenwasserstoffsubstituenten durch perfluorierte Analoga führt zu signifikanten Änderungen der Stoffeigenschaften und Reaktivitäten. Im Folgenden wird dies exemplarisch anhand der Schmelz- bzw. Siedepunkte von Phosphinoxiden, der Hydrolyse von Phosphanen und der Säurestärke von Phospon- und Phosphinsäuren verdeutlicht. Die beiden Trialkylphosphinoxide $(CH_3)_3P=O$ und $(C_2H_5)_3P=O$ sind bei RT fest und sieden oberhalb von 200 °C, wohingegen die perfluorierten Phosphinoxide $(CF_3)_3P=O$ und $(C_2F_5)_3P=O$ bei RT Flüssigkeiten sind und bei 32 °C bzw. knapp unter 100 °C sieden.

Tabelle 1.2: Schmelz- und Siedepunkte ausgewählter Trialkyl- und Tris(perfluoralkyl)phosphinoxide.

	$T_{\text{Smp.}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Sdp.}} [^{\circ}\text{C}]$	Referenz
$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{O}$	140	210	[36]
$(\text{CF}_3)_3\text{P}=\text{O}$	-89	32	[37]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$	46	238 bis 240	[38]
$(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$	< RT	98 bis 99	[33]

Bei der oxidativen Hydrolyse von Trialkylphosphanen werden Trialkylphosphinoxide gebildet.^[39] Auf diese Weise sind Tris(perfluoralkyl)phosphinoxide nicht zugänglich. Tris(perfluoralkyl)phosphane werden unter Freiwerden von Polyfluoralkanen, $\text{R}_\text{F}\text{H}$, zu Perfluoralkylphosphonsäuren hydrolysiert.^[25, 26]



R = Alkyl, R_F = Perfluoralkyl

Der Vergleich der Säurestärken von Methylphosphonsäure, Bis(trimethyl)phosphinsäure und ihrer Trifluormethylanaloga zeigt, dass die perfluorierten Säuren deutlich acider sind.

Tabelle 1.3: $\text{p}K_\text{s}$ -Werte von ausgewählten Phosphorsäuren.^[28]

	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$	2,38	7,74
$\text{CF}_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$	1,16	3,93
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	3,08	-
$(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	1,00	-

Einleitung

Die grundlegenden Unterschiede zwischen Kohlenwasserstoff- und Perfluorcarbonderivaten beruhen im Wesentlichen auf der äußerst hohen Elektronegativität von Fluor und dem höheren sterischen Anspruch.^[40] Fluor ist das elektronegativste Element (F: 4,0; C: 2,5; H: 2,2^[41]) und sein van-der-Waals-Radius ist um mehr als 20 % größer als der von Wasserstoff ($r_w(\text{F}) = 1,47 \text{ \AA}$, $r_w(\text{H}) = 1,20 \text{ \AA}$ ^[42]). Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitätsdifferenz ist die C-F-Bindung stärker polar als die C-H-Bindung und die Verteilung von negativer und positiver Partialladung invers.



Abbildung 1.2: Partialladungen an der C-H- und C-F-Bindung.

Die aus der hohen Elektronegativität resultierende geringe Polarisierbarkeit der Fluoratome und ihr räumlicher Anspruch verringern die intermolekularen Wechselwirkungen. Dies beeinflusst makroskopische Eigenschaften wie Schmelz- und Siedepunkte.

Die elektronenziehende Wirkung von Perfluoralkyl- und -arylgruppen erhöht im Falle von Organophosphorverbindungen die positive Partialladung am Phosphor; das Phosphoratom wird elektrophiler. Dadurch wird zum einen der Angriff eines Nucleophils wahrscheinlicher (wenn die räumliche Annäherung des Nucleophils durch die partiell negativ geladenen perfluorierten Substituenten nicht signifikant erschwert wird). Zum anderen ändern sich die intramolekularen Bindungsverhältnisse. Bei den Phosphorsäuren wird durch die Verringerung der P-O-Abstände die Säurestärke erhöht.

Aufgrund ihrer mitunter einzigartigen elektronischen Strukturen und ihrer chemischen und elektrochemischen Stabilität finden fluorierte Derivate von Organophosphorverbindungen Anwendung in vielen Bereichen der Chemie. Durch besonders elektronenarme Liganden wie Tris(trifluormethyl)phosphan, $(\text{CF}_3)_3\text{P}$, können Übergangsmetallkomplexe stabilisiert werden.^[43] Schwach koordinierende Anionen wie das Trifluortris(pentafluorethyl)phosphat, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$, dienen als Baustein für eine Vielzahl von Ionischen Flüssigkeiten.^[44] Wegen der Hydrolysestabilität dieses hochfluorierten komplexen Anions ist $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$

Einleitung

geeignet, um Lithiumhexafluorophosphat, $\text{Li}[\text{PF}_6]$, als Leitsalz für Elektrolyte in Lithiumionenbatterien zu ersetzen.^[45] Da Perfluoralkylphosphon- und Perfluoralkylphosphinsäuren starke Säuren sind und nahezu vollständig dissoziiert vorliegen, können sie als funktionelle Gruppe für Protonenaustauschmembranen eingesetzt werden.^[46] Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren zeigen aufgrund ihrer hohen Brønstedacidität katalytische Aktivität bei organischen Synthesen und sind dahingehend mit Trifluormethansulfonsäure, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, vergleichbar.^[47]

2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, neue Beiträge zur Chemie der Phosphorverbindungen mit fluorhaltigen Substituenten zu leisten. Im Fokus der Diskussion stehen die Ester, Amide und niedrig schmelzenden Salze von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren.

Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester, $(R_F)_2P(O)OR$, sind keine unbekannt Substanzen. Der Bis(trifluormethyl)phosphinsäuremethylester wurden erstmals 1969 von Burg und Mishra durch Reaktion von Quecksilber(II)-bis[bis(trifluormethyl)phosphinat] erhalten.^[48] In den folgenden Jahren haben weitere Arbeitsgruppen ebenfalls Versuche unternommen Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester herzustellen. Alle beschriebenen Methoden beschränken sich jedoch auf einfache kurzkettige Alkylester und benötigen giftige oder teure Ausgangsverbindungen und/oder liefern moderate Ausbeuten und meist schlechte Reinheiten.

Ein wirtschaftlich sehr vielversprechender Ansatz zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureestern wurde 1989 von Yagupol'skii und Mitarbeitern publiziert.^[49] In diesem wird Tris(heptafluorpropyl)phosphinoxid mit einem Überschuss Methanol umgesetzt. Die Autoren konnten zwar keinen Phosphinsäureester, aber das Alkylierungsprodukt, Dimethylether, und die entsprechende Phosphinsäure beobachten. In einem Patent wurde 2005 die Reaktion von Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid mit Alkohol und einer Lewisbase beschrieben, die die entsprechenden Ionischen Flüssigkeiten mit Bis(pentafluorethyl)phosphinatanionen lieferte.^[50]

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Reaktion von Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden mit Alkoholen systematisch untersucht und eine Methode zur Herstellung und Isolierung von reinen Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureestern aufgezeigt werden. Die Nachteile der bekannten Synthesemethoden, wie Unwirtschaftlichkeit, Verunreinigung und begrenzte Alkylgruppenübertragung, sollen besonderes berücksichtigt werden.

Die Substanzklasse der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester besitzt ein deutliches Alkylierungspotenzial. Dieses soll im Rahmen dieser Arbeit systematisch untersucht und in die Klasse der gängigen Alkylierungsmittel, wie Alkylhalogenide, Dialkylsulfate oder Alkyltriflate, eingruppiert werden. Gängige starke

Aufgabenstellung

Alkylierungsmittel sind in der Wahl der zu übertragenden Gruppen sehr stark limitiert. Bis dato ist es ausschließlich möglich, Methyl- und Ethylgruppen zu übertragen. Ein besonderer Fokus dieser Arbeit liegt in der Übertragung teilfluorierter und funktionalisierter Gruppen. Auch die Anwendung reiner Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester als Präkursoren für die Herstellung neuer funktionalisierter ILs soll untersucht werden.

Ein weiteres Themengebiet dieser Arbeit sind Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureamide, $(R_F)_2P(O)NRR'$. Die chemischen Eigenschaften dieser Phosphinsäureamide unterscheiden sich deutlich von denen der entsprechenden Phosphinsäureester, obwohl sich beide Substanzklassen strukturell sehr ähnlich sind. Die Phosphinsäureamide zeigen zwar keine alkylierenden, jedoch grenzflächenaktive Eigenschaften und sind eine wenig erforschte Klasse von Fluortensiden. Besonders den Phosphinsäuredialkylamiden, vorzugsweise unsymmetrisch substituierten, werden ein hohes Anwendungspotential zugeschrieben.

Das Dimethylamid der Bis(trifluormethyl)phosphinsäure wurde erstmals 1965 von Burg und Sarkis durch Reaktion von Tris(trifluormethyl)phosphinoxid und Dimethylamin synthetisiert.^[37] Dieser Ansatz wurde über 20 Jahre später von Shreeve und Mitarbeitern aufgegriffen und auf Tris(nonafluorbutyl)phosphinoxid übertragen.^[51] Dabei konnte das entsprechende Dimethylamid zwar nachgewiesen, aber nicht isoliert werden. Nachteilig an dieser Methode ist zum einen, dass der Einsatz niedrig siedender Edukte einen hohen apparativen Aufwand erfordert. Zum anderen konnte bis dato nicht gezeigt werden, dass auf diesem Weg Dialkylamide mit längererkettigen Alkylgruppen zugänglich sind.

Die Reaktion von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurechloriden und primären Aminen bietet ebenfalls einen Zugang zu Phosphinsäureamiden und ist von industrieller Bedeutung.^[52-54] Yagupol'skii und Mitarbeiter zeigten, dass so nicht nur Methanamide, sondern auch Phenylamide synthetisiert werden können.^[55] Diese Methode verlangt, dass vorab die entsprechenden Phosphinsäurechloride in einer mehrstufigen Reaktion synthetisiert werden müssen. Auf diesem Weg können Monoalkylamide, jedoch keine Dialkylamide erhalten werden.

Ausgehend von der Aminolyse von Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden sollen in dieser Arbeit Synthesestrategien für die Herstellung von

Aufgabenstellung

Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuredialkylamiden entwickelt werden. Dabei stehen besonders unsymmetrisch substituierte Dialkylamide im Fokus.

3. Eigene Ergebnisse I:

Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester, (R_F)₂P(O)OR

Die Substanzklasse der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester ist dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphoratom verzerrt tetraedrisch von zwei Perfluoralkylgruppen, einem doppelt gebundenen Sauerstoffatom und einer Alkoxygruppe umgeben ist (s. Abbildung 3.1).

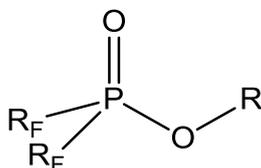
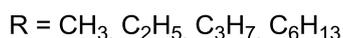


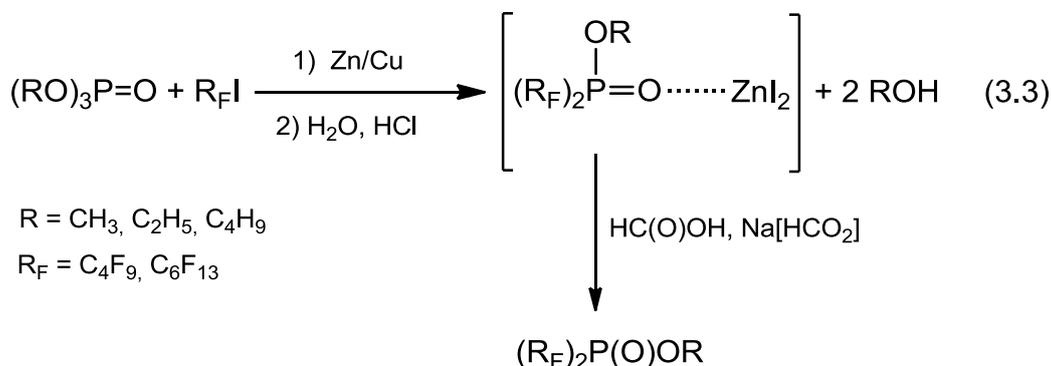
Abbildung 3.1: Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester.

Die Ester von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren sind keine neuartigen Substanzen, jedoch ist der Zugang zu diesen Estern komplex. Die erste Synthese des Bis(trifluormethyl)phosphinsäuremethylesters wurde 1969 von Burg und Mishra beschrieben. Quecksilber(II)-bis[bis(trifluormethyl)phosphinat] wurde mit Methyljodid 5 h bei 100 °C in einer geschlossenen Apparatur alkyliert.^[48] Nachteilig ist hier, neben dem apparativen Aufwand, der Einsatz toxischer Quecksilbersalze. Zwanzig Jahre später konnte die Verwendung des Silber(I)-phosphinats diese Methode nicht wesentlich verbessern.^[49]



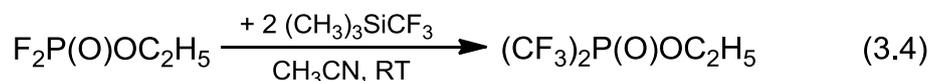
Benefice-Malouet *et al.* zeigten 1985, dass Perfluoralkyliodide in Gegenwart einer Zink-Kupfer-Legierung Trialkylphosphate alkylieren. Nach entsprechender

Aufarbeitung mit Formaldehyd und Natriumformiat, Na[HCO₂], erhält man die entsprechenden Phosphinsäureester in 70 %-iger Ausbeute.^[56]



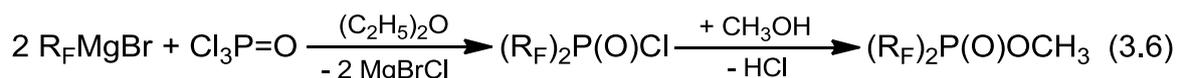
Diese Reaktion wird bei 60 bis 80 °C durchgeführt und verlangt den Einsatz teurer Perfluoralkyliodide. Im Falle von kurzkettigen Perfluoralkylgruppen ist es nötig in Autoklaven unter Druck zu arbeiten, da C₂F₅I und C₃F₇I leicht flüchtig sind.

Um Perfluoralkylgruppen auf Dihalogenphosphinsäureethylester zu übertragen, haben DesMarteau und Mitarbeiter Trimethyl(trifluormethyl)silan, (CH₃)₃SiCF₃, und Nonafluorbutylmagnesiumchlorid, C₄F₉MgCl, genutzt.^[46, 57]



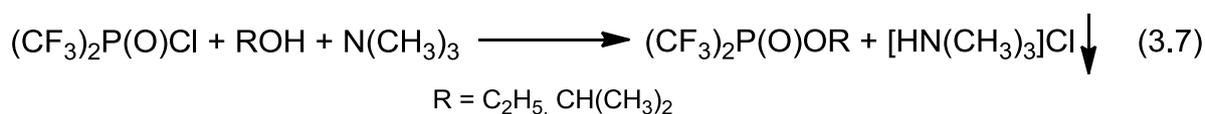
Diese Reaktionen sind mit einem erhöhten präparativen Aufwand verbunden, da zuerst F₂P(O)OC₂H₅ bzw. C₄F₉MgBr synthetisiert werden müssen.

Mininni *et al.* haben 2003 eine ähnliche Methode patentiert, bei der zunächst, ausgehend von Perfluoralkyliodiden und C₆H₅MgBr, die entsprechenden Grignardreagenzien, R_FMgBr, in Diethylether bei -45 °C synthetisiert wurden. R_FMgBr wurde dann mit Phosphorylchlorid, Cl₃P=O, zu den Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurechloriden, (R_F)₂P(O)Cl, und anschließend mit Methanol zu den entsprechenden Methylestern umgesetzt.^[58]



Hier ist wiederum der Einsatz teurer Perfluoralkyliodide und ein hoher apparativer Aufwand, sowie der Einsatz von leichtentzündlichem Diethylether und eine aufwendige Isolierung der Produkte nötig.

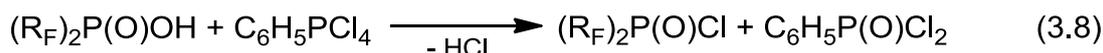
Die Alkoholyse von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurechloriden, $(\text{R}_F)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$, bedarf keiner organischen Lösungsmittel. Jedoch sind geschlossene Apparaturen und niedrige Reaktionstemperaturen von bis zu -78°C erforderlich.^[59] Cavell *et al.* synthetisierten auf diese Art $(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ und $(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$. Dabei ist die Zugabe von äquimolaren Mengen einer Base, z. B. Trimethylamin, notwendig, um hohe Ausbeuten (65 bzw. 95 %) zu erhalten.^[59]



Auf Basis dieser Synthesestrategie stellten Yagupol'skii und Mitarbeiter $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$, $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{P}(\text{O})\text{O}-m\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{P}(\text{O})\text{O}-p\text{-FC}_6\text{H}_4$ ^[55] und Pavlenko *et al.* $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{P}(\text{O})\text{O}-p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$, $(\text{C}_5\text{F}_{11})_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ dar.^[49]

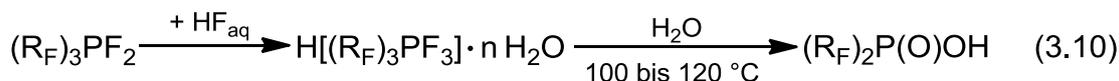
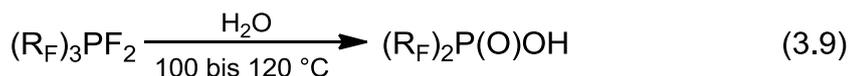
Durch Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ mit Hexamethyldisiloxan, $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$, oder Bis(trimethylsilyl)quecksilber, $\text{Hg}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2$, in einer geschlossenen Ampulle kann der entsprechende silylierte Phosphinsäureester, $(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, erhalten werden.^[60-62]

Die Phosphinsäurechloride sind in guten Ausbeuten und Reinheiten durch Chlorierung der entsprechenden Phosphinsäure, $(\text{R}_F)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$ zugänglich.^[63]

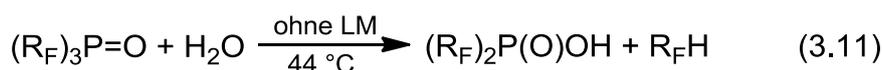


Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren können zum einen durch Hydrolyse^[64] von Difluortris(perfluoralkyl)phosphoranen, $(\text{R}_F)_3\text{PF}_2$, oder durch Erhitzen der Hydrate der Tris(perfluoralkyl)trifluorphosphorsäuren, $\text{H}[(\text{R}_F)_3\text{PF}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, synthetisiert werden.^[65]

Eigene Ergebnisse I



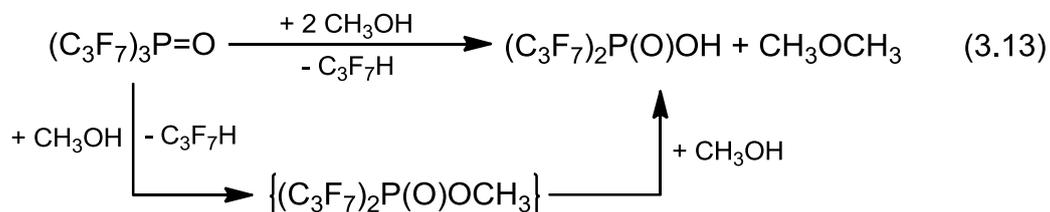
Zum anderen sind diese Phosphinsäuren durch Hydrolyse von Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden, $(R_F)_3P=O$, zugänglich.^[66]



Neben der Hydrolyse ist auch die Solvolyse von Phosphinoxiden mit Alkoholen bekannt. 1978 zeigten Semenii *et al.*, dass perfluorierte Trialkylphosphinoxide Addukte mit aliphatischen Alkoholen bilden, die bei Temperaturen über 30 °C unter Bildung der entsprechenden Phosphinsäuren zersetzt werden.^[67]

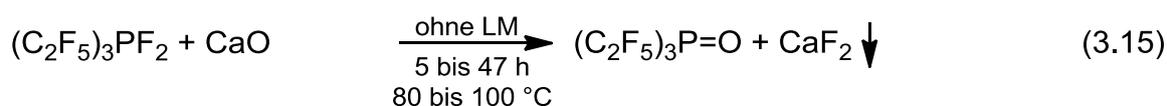
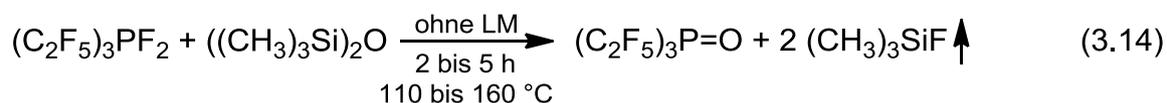


Bei der Umsetzung von $(C_3F_7)_3P=O$ mit einem Überschuss Methanol wurde der entsprechende Methylester als Zwischenprodukt postuliert, um die Bildung von $(C_3F_7)_2P(O)OH$ und Dimethylether, die bereits nach 15 Minuten bei 0 °C und anschließender Destillation beobachtet werden, zu erklären. Der Ester alkyliert unmittelbar Methanol, so dass $(C_3F_7)_2P(O)OCH_3$ nicht isoliert werden kann.^[49]



3.1 Alkoholyse von Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, mit Alkalimetallfluoriden bzw. $[N(CH_3)_4]F$ als Katalysatoren

Die Alkoholyse von $(C_2F_5)_3P=O$ ist eine vielversprechende Methode um Phosphinsäureester zu synthetisieren, wenn die Alkylierung des Alkohols zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird und nicht die Bildung des Esters (s. Gleichung 3.13). Zum einen sind Alkohole in großen Mengen verfügbar, zum anderen können Phosphinoxide, anders als die Säurechloride, in einer einstufigen Reaktion aus kommerziell erhältlichen Phosphoranen, $(R_F)_3PF_2$, zugänglich gemacht werden. Die beiden phosphorgebundenen Fluoratome können mit $((CH_3)_3Si)_2O$ ^[33, 68] oder Calciumoxid^[47] durch ein Sauerstoffatom substituiert werden.



Die Lage des Reaktionsgleichgewichtes wird bei beiden Reaktionen zugunsten der Produkte verschoben, weil leichtflüchtiges Fluortrimethylsilan, $(CH_3)_3SiF$, ($T_{\text{sdp.}} = 16 \text{ } ^\circ C$ ^[69]) aus dem Reaktionsgemisch entweicht (s. Gleichung 3.14) bzw. Calciumfluorid ausfällt (s. Gleichung 3.15). Beide Methoden haben allerdings für eine industrielle Nutzung Nachteile. Zum einen ist $(CH_3)_3SiF$ zwar ein wertvolles Nebenprodukt, jedoch ist es bei RT gasförmig und zudem leicht entflammbar. Die Umsetzung mit Calciumoxid ist langsamer als die Reaktion mit $((CH_3)_3Si)_2O$, da hier ein kein homogenes, sondern ein heterogenes Reaktionsgemisch vorliegt. Calciumfluorid ist relativ hart (Mohshärte: 4^[70]) und kann mit Kunststoff ausgekleidete Reaktoren beschädigen.

Die systematischen Untersuchungen der Reaktion zwischen Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, und stöchiometrischen Mengen Methanol bzw. Ethanol, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden, zeigen, dass sowohl die entsprechenden Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurealkylester als auch die Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure gebildet werden.

Eigene Ergebnisse I

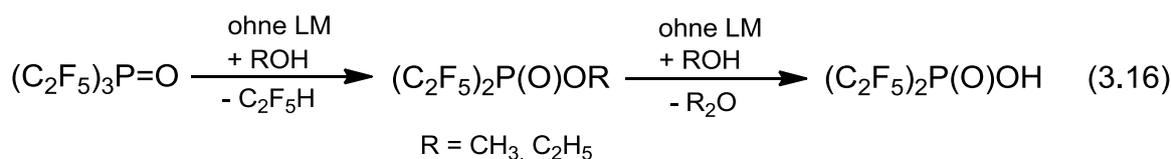


Tabelle 3.1: Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bei der Umsetzung von (C₂F₅)₃P=O und CH₃OH bei RT.

	6 h [mol-%]	47 h [mol-%]
(C ₂ F ₅) ₃ P=O	58	55
(C ₂ F ₅) ₂ P(O)OCH ₃	8	2
(C ₂ F ₅) ₂ P(O)OH	28	37
nicht charakterisiert	6	6

Die Substanzen werden mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert und quantifiziert.

Bei der Methanolyse ist die Bildung von (C₂F₅)₂P(O)OCH₃ langsamer als die Alkylierungsreaktion. Der Alkohol reagiert bevorzugt mit dem Phosphorsäuremethylester zu Dimethylether, (CH₃)₂O. Nach 47 h ist das Methanol nahezu vollständig verbraucht (es sind weniger als 2 % ¹H-NMR-spektroskopisch zu detektieren). Es steht kein Alkohol mehr für die Esterbildung zur Verfügung und der Umsatz von (C₂F₅)₃P=O stagniert.

Tabelle 3.2: Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bei der Umsetzung von (C₂F₅)₃P=O und C₂H₅OH bei RT.

	6 h [mol-%]	47 h [mol-%]
(C ₂ F ₅) ₃ P=O	40	39
(C ₂ F ₅) ₂ P(O)OC ₂ H ₅	36	29
(C ₂ F ₅) ₂ P(O)OH	18	26
nicht charakterisiert	6	6

Die Substanzen werden mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert und quantifiziert.

Bei der Reaktion von Ethanol und $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ laufen Esterbildung und Alkylierung nahezu gleich schnell ab. Der Phosphinsäureethylester ist ein schwächeres Alkylierungsmittel als $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, da die C_2H_5 -Gruppe langsamer übertragen wird als die CH_3 -Gruppen (s. Abschnitt 3.7). Auch hier stagniert der Umsatz von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, weil kein Alkohol mehr im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Bei stöchiometrischen Mengen Phosphinoxid und Ethanol wird der Alkohol sowohl bei der Bildung des Esters, als auch durch Alkylierung durch den Ester verbraucht.

Damit bei der Alkoholyse von Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden bevorzugt die entsprechenden Phosphinsäureester gebildet werden, muss es das Ziel sein, entweder die Geschwindigkeit der Esterbildung zu erhöhen oder die Alkylierung des Alkohols zu verlangsamen.

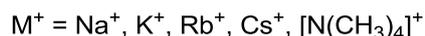
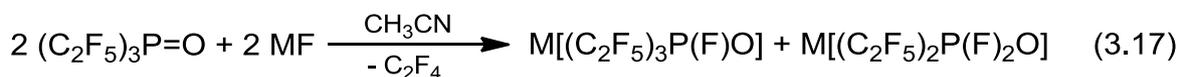
Die Alkylierungsgeschwindigkeit kann durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur reduziert werden. Ansonsten ist sie nur schwer beeinflussbar, da sie im Wesentlichen von der zu übertragenden Gruppe und dem Substrat abhängig ist. Beide Parameter werden durch den verwendeten Alkohol festgelegt.

Die Bildung des Esters kann durch Erhöhung der Nukleophilie des Alkoholsauerstoffes beschleunigt werden. Das stark nukleophile Phenolat anion, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}]^-$, reagiert mit $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ bei bereits $0\text{ }^\circ\text{C}$ unselektiv zu einer Vielzahl von phosphorhaltigen Verbindungen. Bei einem vollständigen Verbrauch von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ sind lediglich 4 % $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$ zu detektieren. Bei der Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ und 2,2,2-Trifluorethanol, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, das deutlich stärker sauer ist als Methanol und Ethanol, sind mehr Protonen im Reaktionsgemisch vorhanden. Dies sollte die Abspaltung von C_2F_5 -Gruppen in Form von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ begünstigen. Jedoch ist NMR-spektroskopisch kein Verbrauch von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ zu detektieren. Vermutlich wird eine Annäherung des nukleophilen Zentrums an das Phosphoratom durch die Abstoßung zwischen den C_2F_5 -Ketten und der CF_3 -Gruppe des Alkohols erschwert.

Tabelle 3.3: $\text{p}K_s$ -Werte von ausgewählten Alkoholen in wässrigen Lösungen bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.^[71]

Alkohol	$\text{p}K_s$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15,93
CH_3OH	15,09
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	12,39

Eine weitere Möglichkeit um die Esterbildung zu beschleunigen, ist die Erhöhung der Elektrophilie des Phosphoratoms von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$. Dies ist durch die Umsetzung von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ mit Alkalimetallfluoriden oder Tetramethylammoniumfluorid, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$, möglich.



Dabei entstehen die entsprechenden Fluoroxotris(pentafluorethyl)phosphate, $\text{M}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{O}]$, und Difluoroxobis(pentafluorethyl)phosphate, $\text{M}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{O}]$. Die phosphorgebundenen Fluoratome binden deutlich Elektronendichte, so dass das Phosphorzentrum partiell positiver geladen ist. Dadurch wird die Elektrophilie des Phosphoratoms gesteigert. Diese Einschätzung wird durch DFT-Berechnungen unterstützt. Die NBO-Ladung (B3LYP/6-311++G(2d,p), Gaussian03) am Phosphoratom des $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{O}]^-$ (+1,770) und $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{O}]^-$ -Anions (+2,167) ist deutlich höher als die im Phosphinoxid (+1,656). Selbst bei Betrachtung der freien Anionen kann schon eine höhere positive Partialladung am Phosphoratom berechnet werden. Durch die Koordination eines Gegenkations wird dieser Effekt noch weiter verstärkt.

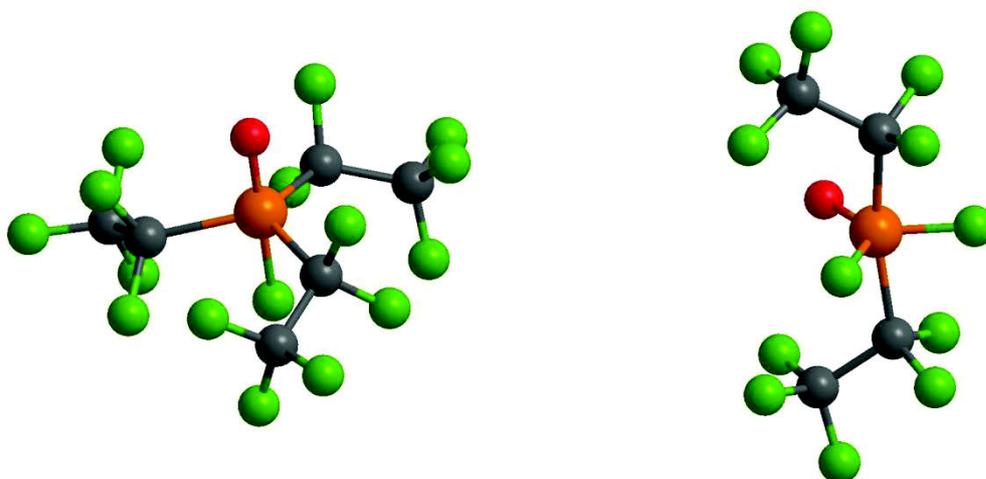


Abbildung 3.2: Optimierte Geometrien (B3LYP/6-311++G(2d,p), Gaussian03) von $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{O}]^-$ (links) und $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{O}]^-$ (rechts).

Bei der systematischen Untersuchung der Fluoride von Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und des Tetramethylammoniumfluorids ist festzustellen, dass die Zusammensetzung der Produktgemische in Abhängigkeit des Kations und seines Ionenradius' variiert.

Tabelle 3.4: Produktverhältnis von $M[(C_2F_5)_3P(F)O]$ und $M[(C_2F_5)_2P(F)_2O]$ bei der Reaktion von $(C_2F_5)_3P=O$ und stöchiometrischen Mengen Alkalimetallfluoriden bzw. $[N(CH_3)_4]F$ in Acetonitril in Abhängigkeit der Kationenradien der Fluoridquelle.

M^+	Ionenradius M^+ [Å] ^[72, 73]	$M[(C_2F_5)_3P(F)O]$ [mol-%]	$M[(C_2F_5)_2P(F)_2O]$ [mol-%]
Na ⁺	1,16	32	6
K ⁺	1,52	33	59
Rb ⁺	1,66	-	73
Cs ⁺	1,81	-	84
$[N(CH_3)_4]^+$	2,01	-	64

Die Anteile werden nach Entfernen von Acetonitril mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie bestimmt. In jedem Fall ist $M[(C_2F_5)_2PO_2]$ zu detektieren.

Mit abnehmendem Ionenradius des Kations werden die Wechselwirkungen zwischen Kationen und Fluoridanionen, in Übereinstimmung mit dem HSAB-Konzept,^[74] stärker, da Fluorid einen kleinen Ionenradius (1,19 Å^[72]) und eine geringe Polarisierbarkeit besitzt. Ist das Kation weniger nukleophil und somit die Gitterenergie gering, werden die Löslichkeit und Reaktivität des Salzes erhöht. So wird Tetramethylammoniumfluorid aufgrund seiner guten Löslichkeit in Wasser und Alkoholen als Quelle für „nackte“ Fluoridionen genutzt.^[75] Sind nun bei Salzen mit größeren Gegenkationen mehr freie Fluoridionen existent, die mit dem Lewis-sauren Phosphoratom reagieren können, wird die Bildung des Difluorphosphats, $M[(C_2F_5)_2P(F)_2O]$, bevorzugt. Bei schwerlöslichen Salzen ist die Fluoridkonzentration in Lösung geringer und die Bildung des Monofluorphosphats, $M[(C_2F_5)_3P(F)O]$, wird begünstigt. Das Produktverhältnis wird zusätzlich durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst. So wird beim Wechsel vom Medium Acetonitril zu *n*-Hexan auch bei Salzen mit schwächeren Kationen-Fluoridanionen-Wechselwirkungen wie

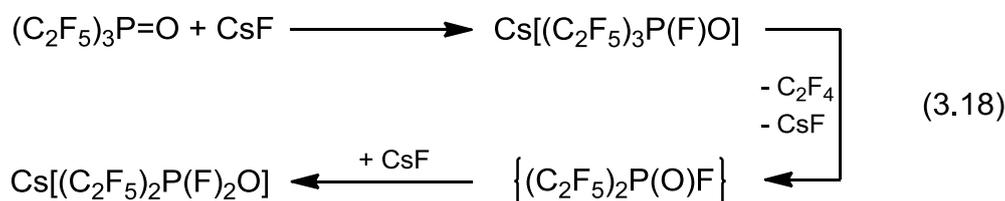
beispielsweise RbF und CsF vorzugsweise $M[(C_2F_5)_3P(F)O]$ gebildet. Durch *n*-Hexan werden die Ionen weniger stark koordiniert als durch CH_3CN . Dadurch wird die Fluoridionenkonzentration in Lösung geringer.

Tabelle 3.5: Produktverhältnis von $M[(C_2F_5)_3P(F)O]$ und $M[(C_2F_5)_2P(F)_2O]$ bei der Reaktion von $(C_2F_5)_3P=O$ und RbF bzw. CsF in *n*-Hexan bei RT.

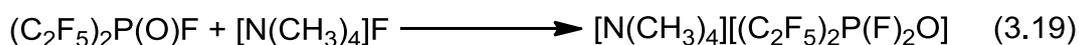
M^+	$M[(C_2F_5)_3P(F)O]$ [mol-%]	$M[(C_2F_5)_2P(F)_2O]$ [mol-%]
Rb ⁺	62	17
Cs ⁺	94	4

Die Anteile werden nach Entfernen von *n*-Hexan mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Pavlenko und Yagupol'skii postulieren für die Reaktion von Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid und Cäsiumfluorid folgenden Mechanismus,^[76] der auch auf andere Fluoride mit einwertigen Kationen übertragen werden kann.



Bei den Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden, kann die Bildung von Tetrafluorethen, C_2F_4 , und die des Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurefluorides, $(C_2F_5)_2P(O)F$, nicht beobachtet werden. Auch in der dem Reaktionsgefäß nachgeschalteten gekühlten ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) Kondensationsfalle kann das leicht flüchtige C_2F_4 ($T_{\text{Sdp.}} = -76\text{ }^\circ\text{C}^{[77]}$) nicht beobachtet werden. Die Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)F$ kann mit $[N(CH_3)_4]F$ direkt nachgestellt werden und liefert wie zu erwarten vorzugsweise das Difluorphosphat.



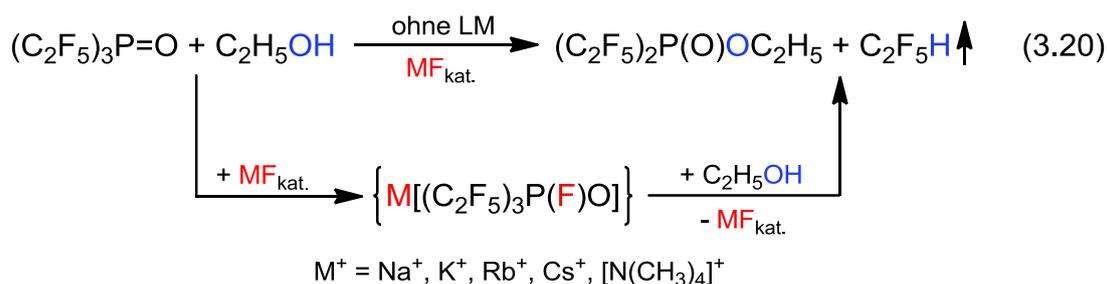
Wird nun die Ethanololyse von Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid in Gegenwart von katalytischen Mengen (ca. 0,1 Äquivalente) Alkalimetallfluorid oder $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ durchgeführt, so sind signifikante Änderungen im Reaktionsverlauf zu bemerken. Sowohl der Verbrauch von Phosphinoxid als auch der Anteil des entsprechenden Phosphinsäureesters steigen. Bei den systematischen Untersuchungen ist festzustellen, dass das Kation keinen wesentlichen Einfluss auf das Reaktionssystem hat.

Tabelle 3.6: Anteil von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$, in der Reaktionslösung bei der Ethanololyse von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ mit 0,1 Äquivalenten Alkalimetallfluorid bzw. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$, MF, nach 3,5 h bei RT.

MF	ohne F ⁻	NaF	KF	RbF	CsF	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ [mol-%]	36 %*	88 %	82 %	83 %	84 %	93 %**

Der Anteil wird mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt. *Anteil nach 6 h bei RT bestimmt. **Anteil in Reaktionssuspension bestimmt.

Dabei reagiert $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ mit den Fluoriden zunächst zu den entsprechenden Fluoroxotris(pentafluorethyl)phosphaten, $\text{M}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{O}]$. Ein nukleophiler Angriff des Sauerstoffatoms am Phosphoratom wird somit erleichtert. Nach Eliminierung von Pentafluorethan, $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$, und Kaliumfluorid wird der entsprechende Ester gebildet.



Die Bildung von gasförmigen $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ und festem MF verschiebt zusätzlich die Lage des Reaktionsgleichgewichts und bewirkt entsprechend gute Ausbeuten.

Diese Methode ist nicht nur auf die Umsetzung mit Methanol und Ethanol beschränkt, sondern ebenfalls zur Übertragung von funktionellen Gruppen geeignet. Alkohole von Alkenen, Alkinen, Ethern, Alkylhalogeniden, Hydroxylalkanen,

Aromaten, teilfluorierten oder deuterierten Alkanen können zu den entsprechenden funktionalisierten Estern umgesetzt werden.

Durch geeignete Trennmethoden (Kondensation und/oder Destillation) können Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester in moderaten bis sehr guten Ausbeuten und hohen Reinheiten isoliert werden.

Tabelle 3.7: Reinheiten, Ausbeuten und Siedepunkte von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureestern, $(C_2F_5)_2P(O)OR$.

R	Reinheit [%]	Ausbeute [%]	Siedepunkt [°C]
-CH ₃	98	56*	76 bis 78 / 52 mbar
-C ₂ H ₅	98	59*	69 bis 70 / 38 mbar
-C ₂ D ₅	96	78**	n.b.
-(CH ₂) ₈ CH=CH ₂	94	49*	70 bis 74 / $2,5 \cdot 10^{-1}$ mbar
-CH ₂ C≡CH	95	63**	n.b.
-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	96	45*	40 bis 42 / $4 \cdot 10^{-3}$ mbar
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Br	96	35*	76 bis 78 / 7,6 mbar
-CH ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ H	98	13*	31 bis 32 / $6 \cdot 10^{-3}$ mbar
-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CF ₃	96	39*	27 bis 28 / $1 \cdot 10^{-3}$ mbar
-C ₆ H ₅	90	45**	n.b.

Die Ester werden mittels Destillation (*) oder Kondensation (**) isoliert.

Im Falle von Estern mit sehr reaktiven Gruppen, z. B. Alkynylgruppen oder Allylether, sind sowohl bei der Synthese als auch bei der Isolierung milde Temperaturen (0 °C bis RT) nötig, da sonst verstärkt Nebenreaktionen (Zersetzung, Eliminierung, Polymerisation) auftreten. Phosphinsäureester mit elektronenreichen Mehrfachbindungen wie $(C_2F_5)_2P(O)OCH_2C\equiv CH$ und $(C_2F_5)_2P(O)OCH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ sind bei Temperaturen größer RT lediglich unter Zersetzung destillierbar und nur bei Temperaturen kleiner RT für wenige Tage lagerstabil. Im Gegensatz dazu erfordert die Knüpfung der Phosphor-Sauerstoff-

Bindung mit Phenol eine höhere thermische Energie. Aufgrund des sterischen Anspruches und des mesomeren Effektes der Phenylgruppe wird ein nukleophiler Angriff am Phosphoratom erschwert.

Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester können durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen in hohen Reinheiten synthetisiert werden. Dabei tolerieren sie eine Vielzahl von langkettigen Alkylresten und funktionellen Gruppen. Damit haben sie einen entscheidenden Vorteil gegenüber den gängigen Alkylierungsmitteln. Alkyliodide, die häufig genutzte Alkylierungsmittel sind,^[78] lassen sich vielfältig derivatisieren, wodurch ein weites Spektrum an funktionellen Gruppen übertragen werden kann. Im Vergleich zu den Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureestern sind Alkyliodide jedoch relativ schwache Alkylierungsmittel. Starke Alkylierungsmittel wie Dialkylsulfate, $(RO)_2SO_2$, und Trifluormethansulfonsäurealkylester, CF_3SO_3R , sind wenig variabel. Ihre Verwendung ist auf Methyl- und Ethylderivate limitiert.^[79-81] Vergleicht man die Alkylierungsstärke von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureestern mit den gängigen genannten Alkylierungsmitteln, so kann man sie als stark bis sehr stark, also zwischen den Dialkylsulfaten und Trifluormethansulfonsäurealkylestern, eingruppiieren. Eine ausführliche Betrachtung erfolgt in Abschnitt 3.7.

Durch die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode können starke Alkylierungsreagenzien zugänglich gemacht werden, die vielfältig funktionalisiert sind. Die Edukte sind problemlos verfügbar und die Reaktionen können ohne Lösungsmittel unter Normaldruck bei milden Temperaturen, in der Regel bei 0 °C bis RT, durchgeführt werden. Zusätzlich erhält man mit den Fluorkohlenwasserstoffen $C_nF_{2n+1}H$ wertvolle Koppelprodukte, die u.a. als Kälte- und Brandschutzmittel Verwendung finden.^[82, 83]

3.2 Vergleich der Alkoholyse von $(C_2F_5)_3P=O$ und $(C_4F_9)_3P=O$

Wird Tris(nonafluorbutyl)phosphinoxid, $(C_4F_9)_3P=O$, mit stöchiometrischen Mengen Ethanol umgesetzt, ist die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches vergleichbar mit der bei der Reaktion von $(C_2F_5)_3P=O$ und C_2H_5OH . Nach 21,5 h bei RT sind die Anteile von nicht verbrauchtem Phosphinoxid, Ethylester und entsprechender Phosphinsäure nahezu gleich. Durch DFT-Berechnungen (B3LYP/6-311G(2d,p),

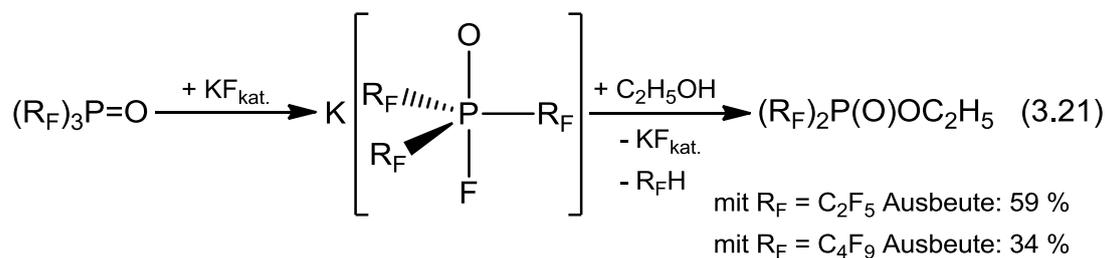
Gaussian03) kann gezeigt werden, dass die Gruppenelektro negativität von C_4F_9 vergleichbar mit der von C_2F_5 . Bei $(C_4F_9)_3P=O$ ist die Elektronendichte am Phosphoratom nicht wesentlich geringer (NBO-Ladung am P-Atom: +1,672) als bei $(C_2F_5)_3P=O$ (NBO-Ladung am P-Atom: +1,656). Der höhere sterische Anspruch der C_4F_9 -Ketten scheint keinen signifikanten Einfluss auf dieses Reaktionssystem zu haben.

Tabelle 3.8: Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bei der Umsetzung von $(R_F)_3P=O$ und C_2H_5OH nach 21,5 h bei RT ($R_F = C_2F_5, C_4F_9$).

	$R_F = C_2F_5$ [mol-%]	$R_F = C_4F_9$ [mol-%]
$(R_F)_3P=O$	39	35
$(R_F)_2P(O)OC_2H_5$	31	32
$(R_F)_2P(O)OH$	23	33
nicht charakterisiert	7	-

Die Substanzen werden mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert und quantifiziert.

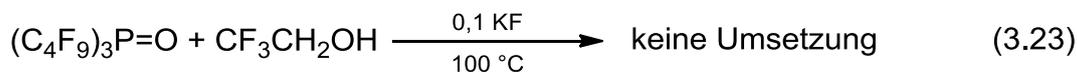
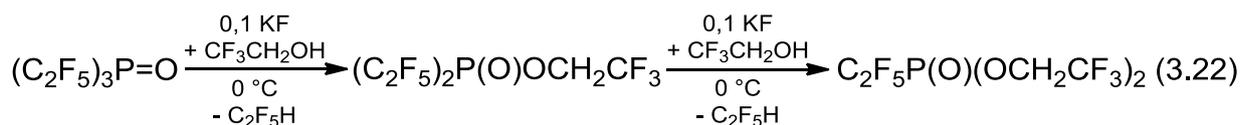
Dies ändert sich bei der Zugabe von katalytischen Mengen Kaliumfluorid. Bei der Umsetzung von $(C_2F_5)_3P=O$ und Ethanol ist die Ausbeute des entsprechenden Phosphinsäureethylesters deutlich höher als bei $(C_4F_9)_3P=O$.



Die Annäherung des Nucleophils an das Phosphorzentrum wird durch den sterischen Anspruch der C_4F_9 -Substituenten erschwert.

Bei der Umsetzung mit CF_3CH_2OH ist dieser Effekt noch deutlich stärker ausgeprägt.

Eigene Ergebnisse I



Bereits bei 0 °C reagiert $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ sowohl zu dem Phosphinsäureester $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$ als auch zu dem Phosphonsäureester $\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$. Da $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ stärker acider ist als $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ist die Protonenkonzentration in der Reaktionslösung höher. Dadurch wird die Bildung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ begünstigt. Nach der Substitution einer Perfluorethylgruppe durch eine Alkoxygruppe ist der Austausch eines zweiten C_2F_5 -Substituenten durch eine weitere $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppe möglich. Im Gegensatz dazu ist bei der analogen Reaktion mit $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{P}=\text{O}$ kein Umsatz zu beobachten. Dies gilt auch dann, wenn die Reaktionstemperatur erhöht wird. Die elektronegativen C_4F_9 -Ketten stoßen sowohl das Sauerstoffatom als auch die CF_3 -Gruppe des Alkohols ab.

Die Betrachtung der durch DFT-Berechnungen optimierten Geometrie von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ und $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{P}=\text{O}$ gibt einen Einblick in die räumliche Ausdehnung der Perfluoralkylsubstituenten.

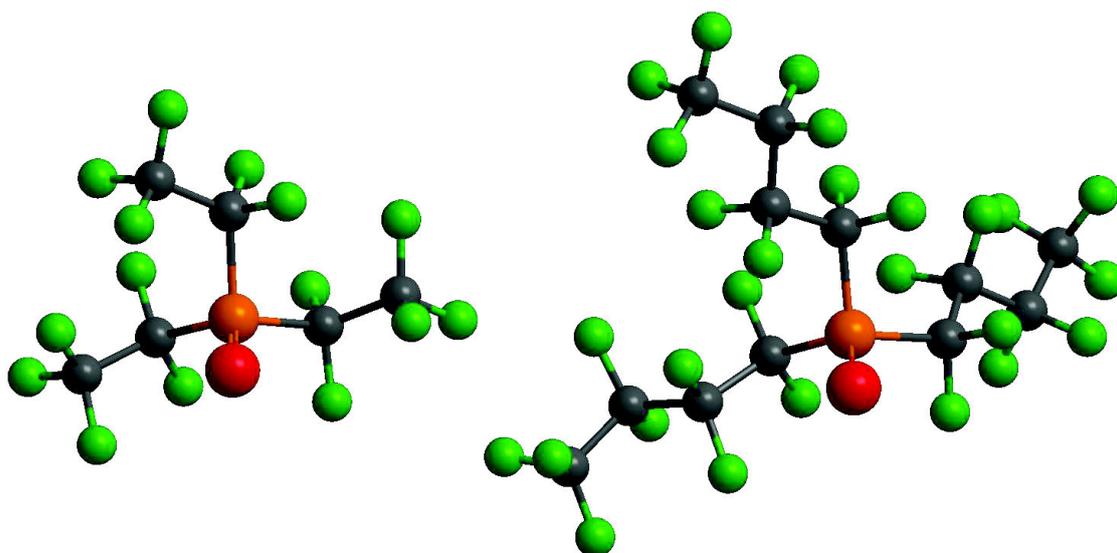


Abbildung 3.3: Optimierte Geometrien (B3LYP/6-311G(2d,p), Gaussian03) von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ (links) und $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{P}=\text{O}$ (rechts).

Bei $(C_2F_5)_3P=O$ beträgt der mittlere Abstand zwischen dem zentralen Phosphor- und dem Kohlenstoffatom der terminalen CF_3 -Gruppe 2,96 Å. Im Fall von $(C_4F_9)_3P=O$ ist dieser Abstand mit 5,58 Å deutlich größer. In der Festkörperstruktur von $(C_4F_9)_3P=O$ beträgt dieser mittlere Abstand 5,43 Å. Die C_4F_9 -Kette bietet viel mehr Möglichkeiten zur Konformationsänderung als die C_2F_5 -Gruppe. Die daraus resultierende Flexibilität spiegelt die Reaktivität gegenüber Nucleophilen wider.

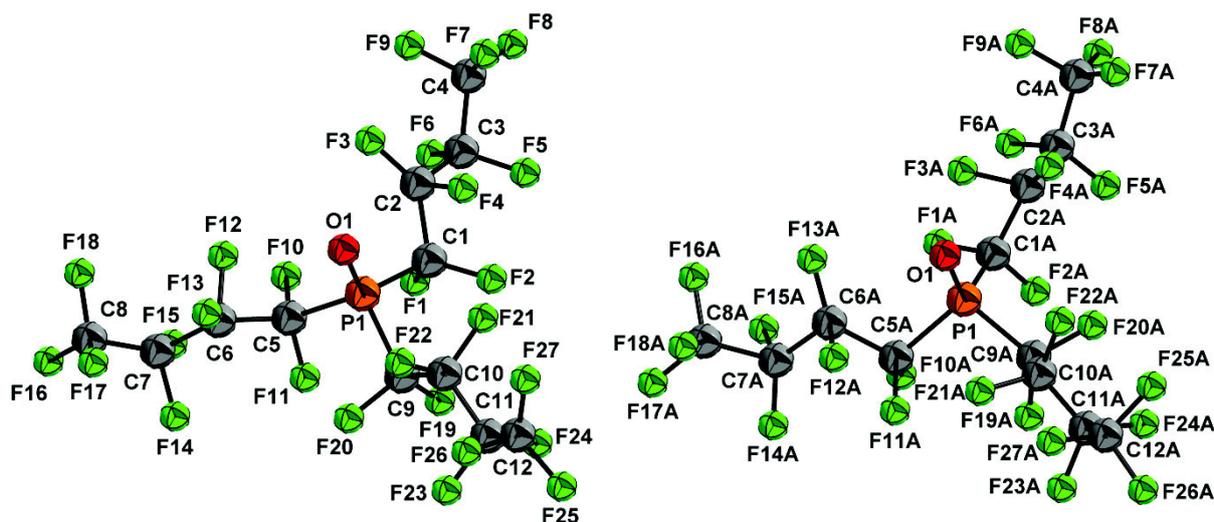


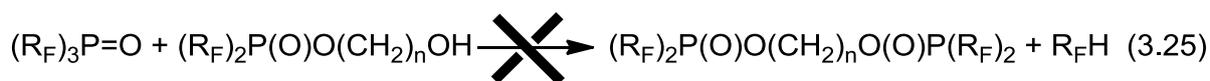
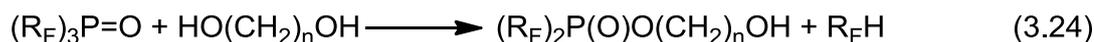
Abbildung 3.4: Molekülstruktur von $(C_4F_9)_3P=O$ im Festkörper, Fehlordnungsvarianten der C_4F_9 -Gruppen.

Durch die Bewegung der C_4F_9 -Ketten wird eine negativ geladenen „Hülle“ um das Phosphorzentrum gebildet, die das Phosphoratom gegen einen nukleophilen Angriff abschirmt. Dies ist mit den kleineren C_2F_5 -Gruppen weniger effizient möglich.

3.3 Bildung von cyclischen Dioxaphosphinane: ein Spezialfall der Alkoholyse von $(C_2F_5)_3P=O$

Für die Reaktion von Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden mit Alkan- α,ω -diolen, $HO(CH_2)_nOH$, ist als Verlauf vorstellbar, dass die beiden Hydroxylgruppen mit jeweils einem Phosphinioxidmolekül reagieren und Diphosphate, $(R_F)_2P(O)O(CH_2)_nO(O)P(R_F)_2$, gebildet werden. Dies ist aber nicht der Fall.

Eigene Ergebnisse I



Propan-1,3-diol, HOCH₂CH₂CH₂OH, reagiert mit (C₂F₅)₃P=O zunächst zu dem entsprechenden Ester, (C₂F₅)₂P(O)OCH₂CH₂CH₂OH, der jedoch nur in Spuren nachgewiesen werden kann. Die Hauptprodukte sind (C₂F₅)₂P(O)OH (36 %) und die cyclische Verbindung 2-Tris(pentafluorethyl)-1,3,2-dioxaphosphan (49 %).

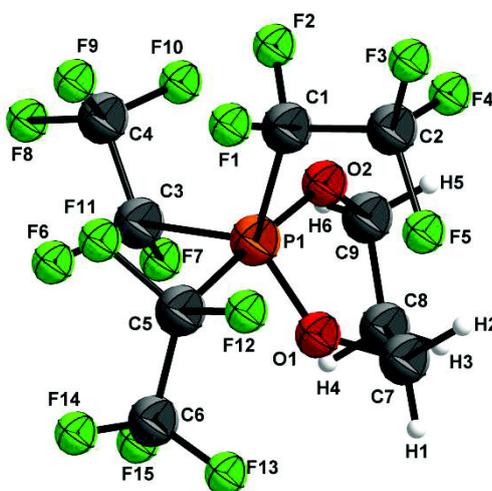


Abbildung 3.5: Strukturvorschlag für 2-Tris(pentafluorethyl)-1,3,2-dioxaphosphan auf Grundlage von vorläufigen Röntgenbeugungsdaten.

Als Hinweise darauf, dass die Bildung des 2-Tris(pentafluorethyl)-1,3,2-dioxaphosphan wie in Abbildung 3.6 skizziert abläuft, kann die Bildung annähernd gleicher Anteile (C₂F₅)₂P(O)OH und der cyclischen Verbindung angesehen werden.

Eigene Ergebnisse I

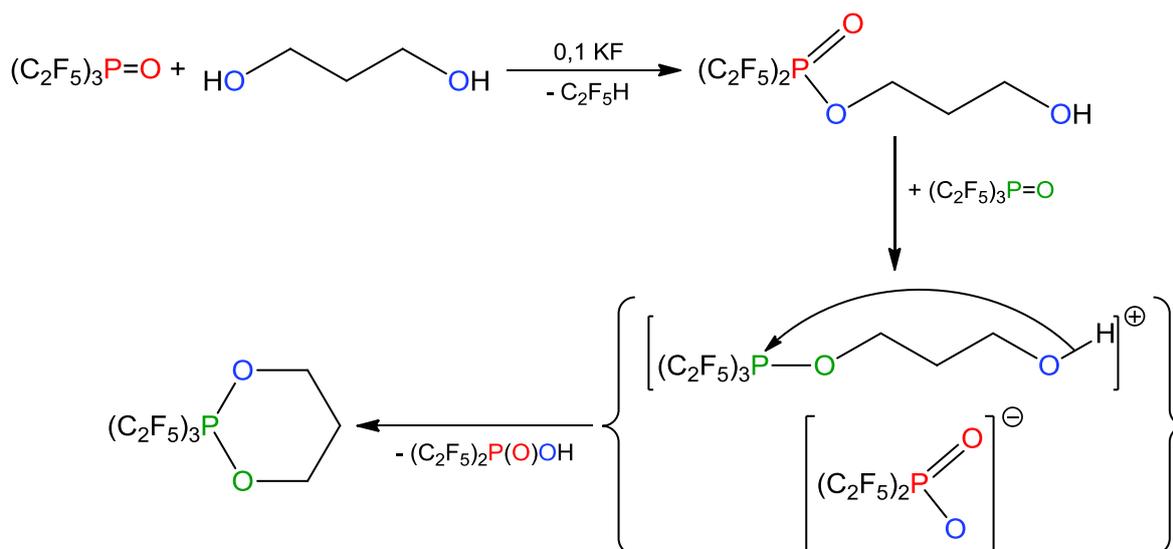


Abbildung 3.6: Reaktionsschema der Bildung von 2-Tris(pentafluorethyl)-1,3,2-dioxaphosphinan.

Der gebildete Ester reagiert nicht mit der freien Hydroxylgruppe, sondern alkyliert ein weiteres $(C_2F_5)_3P=O$ -Molekül am Sauerstoffatom, so dass formal ein Phosphoniumsalz, $[(C_2F_5)_3PO(CH_2)_3OH][(C_2F_5)_2PO_2]$, gebildet wird. Durch eine intramolekulare Addition des Sauerstoffatoms der Hydroxylgruppe an das positiv geladene Phosphoratom wird der Ring geschlossen.

Ein vergleichbarer Mechanismus kann auch für die Monoalkohole nicht ausgeschlossen werden. Da durch die Alkylierung wieder der Ausgangsester gebildet wird, kann diese Reaktion experimentell nicht verifiziert werden. Phosphoniumkationen dieser Art sind nicht literaturbekannt und sollten auf Grund ihrer hohen positiven Partialladung am Phosphoratom stärkere Alkylierungsmittel sein als die Phosphinsäureester. Daher wird die Lage des Reaktionsgleichgewichtes zugunsten von $(C_2F_5)_3P=O$ und $(C_2F_5)_2P(O)OR$ verschoben.



1,3,2-Dioxaphosphinane sind keine neuartigen Substanzen, jedoch sind nur wenige Beispiele mit unsubstituierten Sechsringen literaturbekannt.^[84-87]

Eigene Ergebnisse I

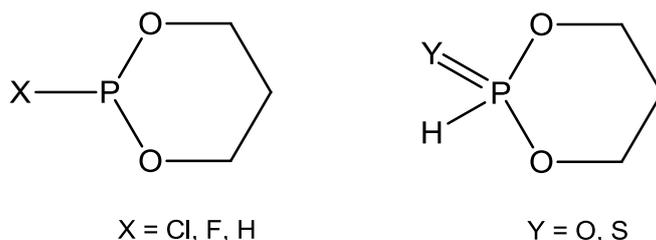
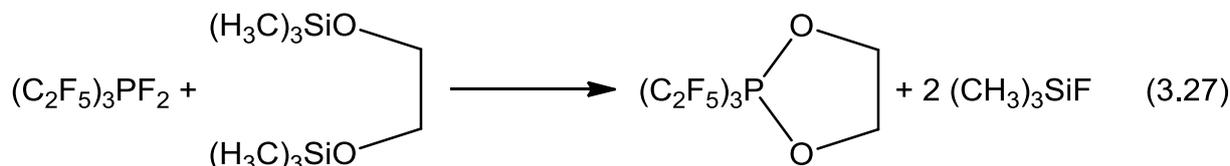


Abbildung 3.7: Strukturen von literaturbekannten 1,3,2-Dioxaphosphinanen.

Derivate, bei denen drei Perfluoralkylgruppen an das Phosphoratom gebunden sind, sind nur für die Analoga mit einem Fünfring bekannt. Diese 1,3,2-Dioxaphospholane können durch Reaktion von $(C_2F_5)_3PF_2$ und 1,2-Bis(trimethylsiloxy)ethan, $(CH_3)_3SiOCH_2CH_2OSi(CH_3)_3$, zugänglich gemacht werden.^[88]



3.4 Charakterisierung von Fluoroxoperfluoralkylphosphaten durch NMR- und Schwingungsspektroskopie

Das Phosphorzentrum des Fluoroxotris(pentafluorethyl)phosphat-Ions, $[(C_2F_5)_3P(F)O]^-$, und Difluoroxobis(pentafluorethyl)phosphat-Ions, $[(C_2F_5)_2P(F)_2O]^-$, ist gemäß VSEPR-Modell trigonal-bipyramidal koordiniert. Bei $[(C_2F_5)_3P(F)O]^-$ sind die C_2F_5 -Gruppen äquatorial und das Sauerstoff- und Fluoratom axial angeordnet. In $[(C_2F_5)_2P(F)_2O]^-$ sind gemäß VSEPR-Modell die sterisch anspruchsvolleren C_2F_5 -Gruppen axial und die beiden Fluor- und das Sauerstoffatom äquatorial angeordnet.

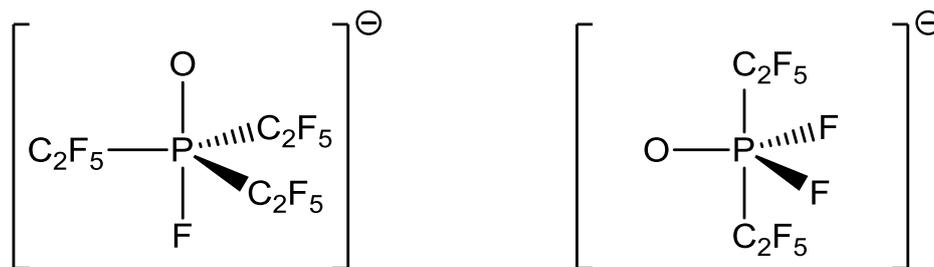


Abbildung 3.8: Trigonal-bipyramidale Struktur von $[(C_2F_5)_3P(F)O]^-$ (links) und $[(C_2F_5)_2P(F)_2O]^-$ (rechts).

Für das $[(C_2F_5)_3P(F)O]^-$ -Anion ist ebenfalls eine Anordnung vorstellbar, bei der die drei C_2F_5 -Gruppen zwei äquatoriale und eine axiale Position besetzen. Durch NMR-Spektroskopie kann jedoch gezeigt werden, dass in Lösung bei RT ausschließlich das in Abbildung 3.8 dargestellte Isomer vorliegt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird für die chemisch und magnetisch äquivalenten CF_2 -Gruppen nur ein Signal beobachtet. Für das Difluorphosphat wird ebenfalls für die CF_2 -Gruppen und für die zwei phosphorgebundenen Fluoratome jeweils ein Signal beobachtet. Somit ist ersichtlich, dass sowohl die C_2F_5 -Gruppen als auch die beiden Fluoratome jeweils äquivalente Positionen der trigonalen Bipyramide besetzen. Durch DFT-Berechnungen kann gezeigt werden, dass das Isomer, bei dem die beiden Perfluorethylgruppen axial angeordnet sind, das energetisch günstigere ist.

Die Charakterisierung der beiden Phosphatanionen mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie ist eindeutig, auch wenn diese beiden Anionen nebeneinander vorliegen. Das Signal für $[(C_2F_5)_3P(F)O]^-$ ($\delta \approx -60$ ppm) ist im Vergleich zu $[(C_2F_5)_2P(F)_2O]^-$ ($\delta \approx -63$ ppm) zu höheren Frequenzen verschoben, weil das Phosphoratom durch drei C_2F_5 - und einen Fluorsubstituenten stärker entschirmt wird. Durch die Fluor-Phosphor-Kopplung im Monofluorphosphat wird das Signal in ein Dublett aufgespalten ($^1J(^{19}F-^{31}P) = 1020$ bis 1025 Hz). Aus der Kopplung der sechs Fluoratome der drei Perfluormethyleinheiten mit dem Phosphoratom resultiert eine Septettaufspaltung ($^2J(^{19}F-^{31}P) = 68$ bis 70 Hz). Das Signal des Difluorphosphates ist aufgrund der Kopplung der beiden chemisch und magnetisch äquivalenten Fluoratome, sowie der Kopplung der vier Fluoratome der beiden Perfluormethylengruppen zu einem Triplet ($^1J(^{19}F-^{31}P) = 1107$ bis 1125 Hz) und von Quintetts ($^2J(^{19}F-^{31}P) = 78$ bis 81 Hz) aufgespalten.

Eigene Ergebnisse I

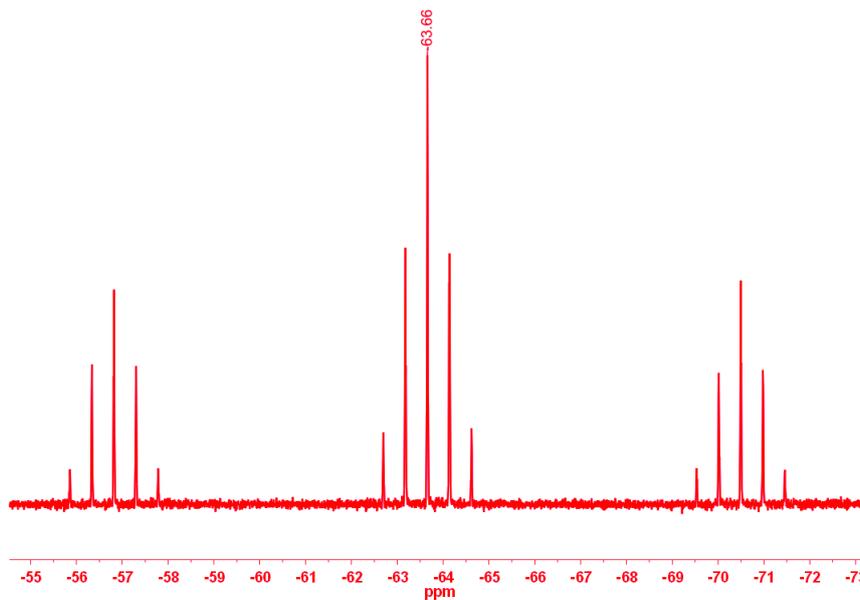
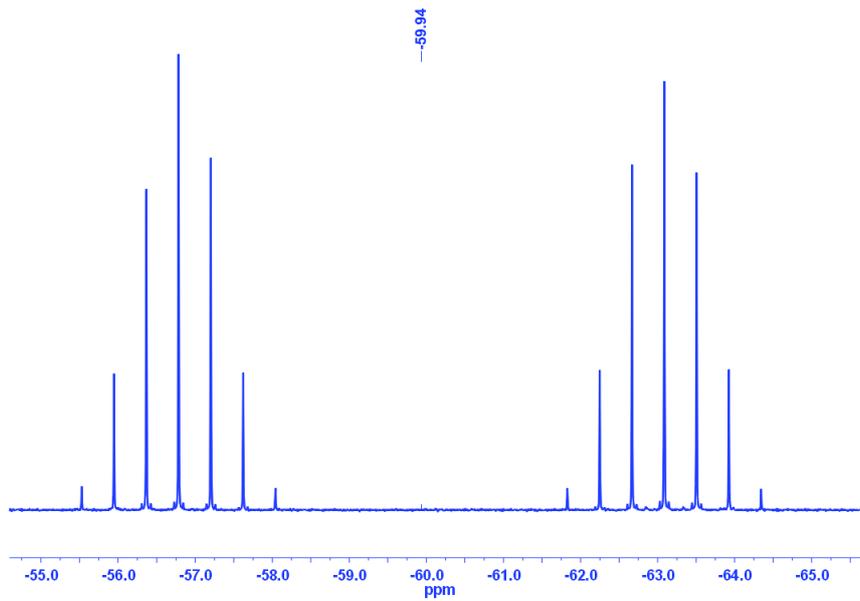


Abbildung 3.9: ^{31}P -NMR-Spektren von $\text{M}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{O}]$ und $\text{M}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{O}]$.

Eine Differenzierung der beiden Oxoperfluoralkylphosphate ist ebenfalls schwingungsspektroskopisch möglich. Die Phosphor-Sauerstoff-Valenzschwingung wird bei beiden Anionen angeregt, jedoch ist bei dem Difluorphosphat die Anregungsenergie höher. Die Phosphor-Sauerstoff-Bindung ist hier kürzer, weil das Sauerstoffatom eine äquatoriale Position besetzt. Die Phosphor-Fluor-Valenzschwingung wird bei beiden Phosphaten beobachtet. Diese wird in einen asymmetrischen Anteil und einen symmetrischen Anteil aufgespalten, wenn zwei

Fluoratome an das Phosphoratom gebunden sind. Ebenfalls charakteristisch für $[(C_2F_5)_2P(F)_2O]^-$ ist die Wippschwingung des Phosphoratoms durch die Ebene, die durch das Sauerstoffatom und die zwei Fluoratome aufgespannt wird.

Tabelle 3.9: Charakteristische IR-Banden von $[(C_2F_5)_3P(F)O]^-$ und $[(C_2F_5)_2P(F)_2O]^-$ [cm^{-1}].

$[(C_2F_5)_3P(F)O]^-$	$[(C_2F_5)_3P(F)O]^-$	$[(C_2F_5)_2P(F)_2O]^-$	$[(C_2F_5)_2P(F)_2O]^-$	Zuordnung
exp. ^a	ber. ^c	exp. ^b	ber. ^c	
n.b. ^d	468			$\nu(P-F)$
		583	599	$\delta_w(OPF_2)$
		602	608	$\nu_s(F-P-F)$
		749	752	$\nu_{as}(F-P-F)$
1200	1212	$\sim 1220^e$	1232	} $\nu(P-O)$

^a Produktgemisch aus der Reaktion von $(C_2F_5)_3P=O$ und CsF in *n*-Hexan bei RT.

^b Produktgemisch aus der Reaktion von $(C_2F_5)_3P=O$ und RbF in *n*-Hexan bei RT.

^c Wellenzahlen, die mittels DFT-Berechnungen bestimmt wurden (B3LYP/6-311++G(2d,p), Gaussian03).

^d diese Bande wurde nicht bestimmt, weil die Wellenzahl außerhalb des Messbereiches (520 bis 4000 cm^{-1}) liegt.

^e Absorptionsbande ist überlagert und lediglich als Schulter zu beobachten.

3.5 Charakterisierung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureestern durch NMR-Spektroskopie

Durch 1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie sind strukturelle Informationen über Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureester zugänglich. Die chemische Verschiebung δ im ^{31}P -NMR-Spektrum beträgt 7,5 (für $(C_2F_5)_2P(O)O(CH_2)_8CH=CH_2$) bis 10,6 ppm (für $(C_2F_5)_2P(O)OCH_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$). Das Signal für den Ethylester der Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäure liegt ebenfalls in diesem Bereich ($\delta = 8,8$ ppm). Für den aromatischen Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurephenylester wird ein Signal beobachtet, das bei deutlich tieferen Frequenzen liegt ($\delta = 4,5$ ppm). Durch den Ringstrom der π -Elektronen wird das Phosphoratom stärker abgeschirmt. In allen Fällen wird das Signal in ein Quintett von Multipletts aufgespalten. Die Quintettaufspaltung resultiert aus der Kopplung des Phosphoratoms mit den vier ^{19}F -

Kernen der zwei CF_2 -Einheiten. Für die ${}^2J({}^{19}\text{F}-{}^{31}\text{P})$ -Kopplung werden Kopplungskonstanten von 87,8 (für $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ und $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$) bis 92,2 Hz (für $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$) beobachtet. Aufgrund der Kopplung zu den Wasserstoffatomen der nicht-perfluorierten Gruppen ist ein Signal höherer Ordnung zu beobachten.

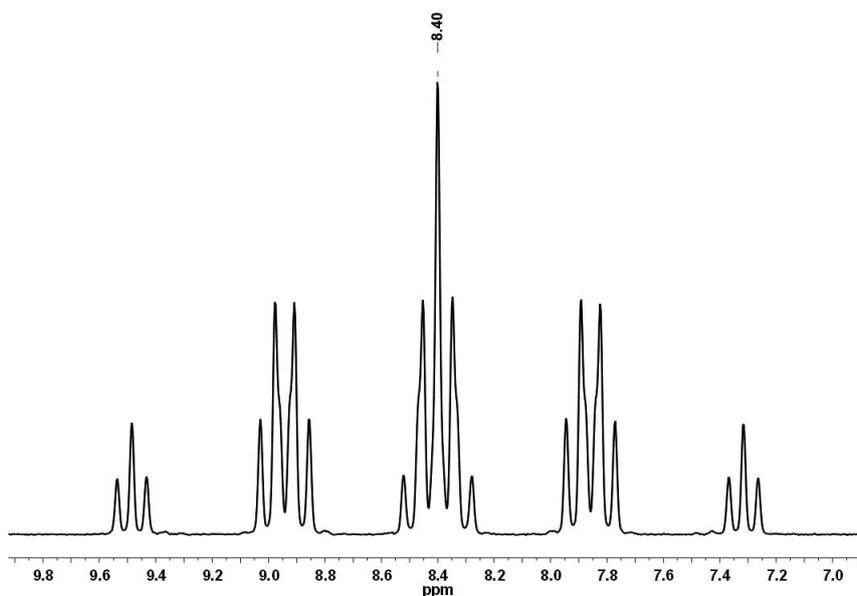


Abbildung 3.10: ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$.

Im ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum sind zwei Signale zu beobachten. Das Signal für die CF_3 -Gruppen erscheint als ein breites Singulett oder als nicht näher charakterisierbares Multiplett mit einer Halbwertsbreite von ca. 5 Hz. Die chemische Verschiebung δ beträgt -82,9 (für $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{D}_5$) bis -79,5 ppm (für $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2$). Die Triplettaufspaltung, die aufgrund der ${}^3J({}^{19}\text{F}-{}^{19}\text{F})$ -Kopplung zu den CF_2 -Gruppen zu erwarten ist und die in der Regel nur wenige Hertz beträgt,^[89] kann nicht aufgelöst werden. Dies ist auch bei dem Signal für die CF_2 -Gruppen der Fall. Das Signal, das im Bereich zwischen -126,2 (für $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{D}_5$) und -122,7 ppm (für $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2$) liegt, ist ein Signal für ein $\text{AA}'\text{X}$ -Spinsystem höherer Ordnung. Aufgrund der Komplexität der Signale in den ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren kann davon ausgegangen werden, dass die beiden C_2F_5 -Gruppen bei 25 °C in Lösung sich ähnlich, aber nicht chemisch und magnetisch äquivalent sind. Vergleichbare Phänomene treten auch im ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ auf. Hierbei sind die Signale für die

Trifluormethylgruppe ($\delta = -84,0$ ppm) und die phosphorgebundene CF_2 -Gruppe ($\delta = -128,4$ ppm) im Vergleich zu den Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureestern zu tieferen Frequenzen verschoben.

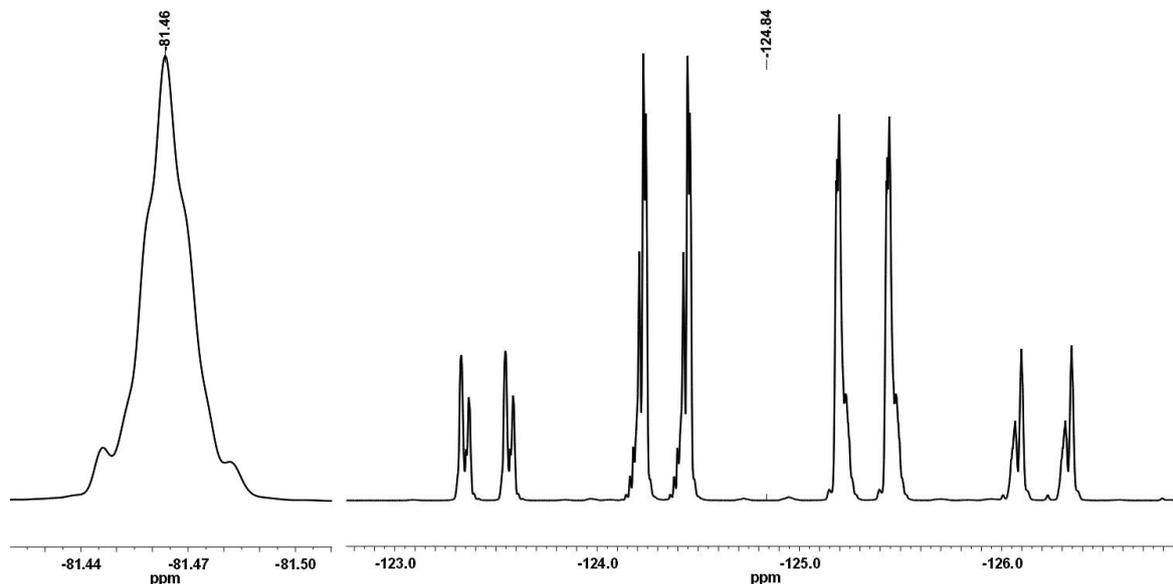


Abbildung 3.11: ^{19}F -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ (links: CF_3 -Bereich; rechts: CF_2 -Bereich).

Die ^1H -NMR-Spektren liefern Informationen über die Struktur der nicht-perfluorierten Gruppen. Charakteristisch ist hier die $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ -Kopplung der ^1H -Kerne der sauerstoffgebundenen CH_2 -Gruppen bzw. der CH_3 -Gruppe im Falle des Phosphinsäuremethylesters mit dem Phosphoratom. In der Regel werden die Signale in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 6,8 (für $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) bis 10,3 Hz (für $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$) aufgespalten. Für $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ wird im ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 11,1 Hz beobachtet.

3.6 Festkörperstruktur des Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylesters, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$

Bislang sind keine Festkörperstrukturen von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureestern bekannt.^[90] Durch thermoanalytische Methoden (DSC) kann gezeigt werden, dass der Methylester der Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure deutlich unterhalb der

Schmelztemperatur $T_{\text{Smp.}}$ kristallisiert. Beim Kühlen der bei RT stabilen flüssigen Phase unter $T_{\text{Smp.}}$ wird diese metastabil, da zunächst keine Kristallisation zu beobachten ist. Erst bei tieferen Temperaturen tritt Kristallisation und somit die Bildung thermodynamisch stabiler Kristalle auf. Die DSC-Kurve zeigt beim Kühlen einen endothermen Effekt bei -55 °C und beim Heizen einen exothermen Effekt bei -94 °C . Diese beiden Effekte sind reversibel. Der Verlauf der Kurve ist charakteristisch für Substanzen, die den Effekt der Unterkühlung zeigen bevor sie kristallisieren.^[91]

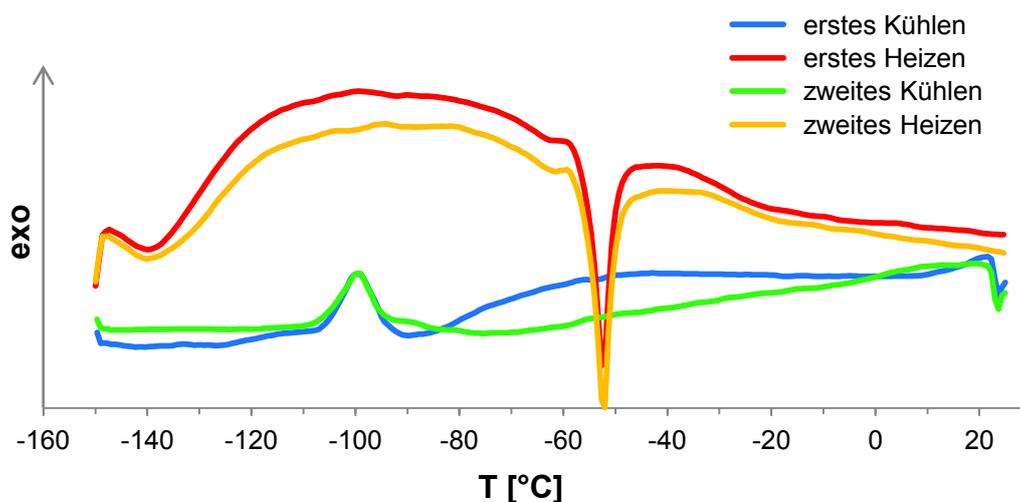


Abbildung 3.12: DSC-Kurve von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ im Temperaturbereich von -150 bis 25 °C .

Beim Kühlen kristallisiert $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ bei -94 °C (T_k) und schmilzt beim Heizen bei -55 °C ($T_{\text{Smp.}}$). Das Ausmaß der Unterkühlung ($\Delta T = 39\text{ °C}$) ist in derselben Größenordnung, wie es für Wasser ($\Delta T = 48\text{ °C}$ ^[92, 93]) und *N*-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylanilin ($\Delta T = 32\text{ °C}$ ^[94]) beschrieben wird. Der Vergleich der molaren Kristallisationsenthalpie ΔH_{mk} und der molaren Schmelzenthalpie ΔH_{ms} liefert Erkenntnisse über den Kristallisationsgrad der festen Phase.^[95] Da der Betrag der ermittelten Kristallisationsenthalpie von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ ($\Delta H_{\text{mk}} = 9,9\text{ kJ/mol}$) weniger als halb so groß ist wie der Betrag der Schmelzenthalpie ($\Delta H_{\text{ms}} = -20,7\text{ kJ/mol}$), kann angenommen werden, dass in der festen Phase kristalline und amorphe Domänen nebeneinander vorliegen.

Es ist dennoch gelungen, Einkristalle des reaktiven Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylesters, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, zu erhalten, die für Röntgenbeugungsexperimente geeignet sind. Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Aufgrund der Fehlordnung der

Pentafluorethylgruppen werden bei der Strukturverfeinerung die Positionen der Kohlenstoff- und Fluoratome gesplittet. Die im Folgenden beschriebenen Bindungslängen und -winkel beziehen sich auf die in Abbildung 3.13 links dargestellte Fehlordnungsvariante der C_2F_5 -Gruppen.

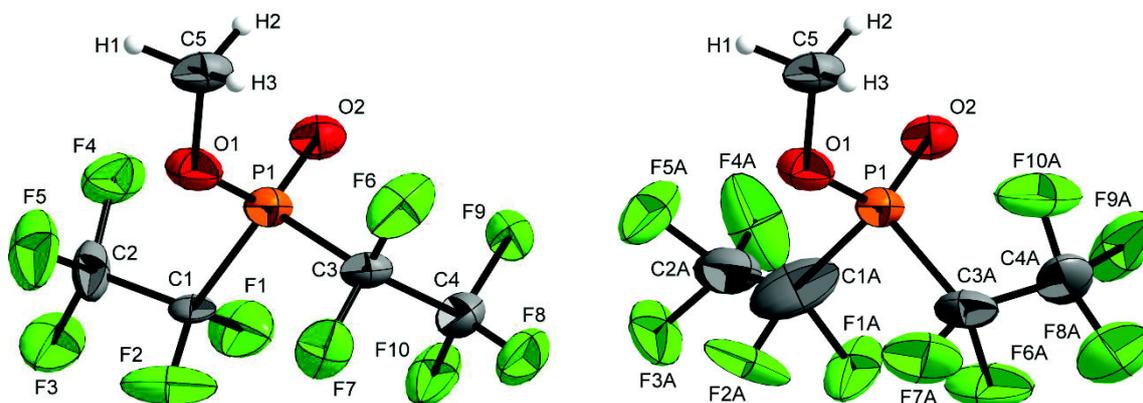


Abbildung 3.13: Molekülstruktur von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$ im Festkörper, Fehlordnungsvarianten der C_2F_5 -Gruppen. Auslenkungsellipsoide sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Wasserstoffatome mit festgelegtem Radius dargestellt.

Das zentrale Phosphoratom ist, wie zu erwarten, verzerrt tetraedrisch umgeben. Dabei betragen die O-P-O- und C-P-C-Bindungswinkel $120,54(16)^\circ$ bzw. $108,7(6)^\circ$. Die beiden P-C-Bindungslängen sind nahezu gleich ($1,896(10)$ Å und $1,912(10)$ Å), wohingegen die beiden P-O-Abstände unterschiedlich sind (P-O1: $1,527(3)$ Å; P-O2: $1,438(3)$ Å). Hier wird der Doppelbindungscharakter zwischen dem Phosphor- und dem Sauerstoffatom O2 deutlich. Ein ähnliches Verhältnis von P-O-Einfach- und P-O-Doppelbindungslänge (P-O: $1,601$ Å; P=O: $1,479$ Å)* wird für *cis*-4-*tert*-Butyl-1-methoxyphosphinan-1-oxid beschrieben.^[96] Die Festkörperstruktur dieses Phosphinans ist geeignet, um Analogieschlüsse zu ziehen, da das Substitutionsmuster am Phosphoratom (eine Methoxygruppe, ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom und zwei Methylenheiten) vergleichbar mit dem von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$ ist.

* Da in der asymmetrischen Einheit der Festkörperstruktur des *cis*-4-*tert*-Butyl-1-methoxyphosphinan-1-oxides drei kristallographisch unabhängige Moleküle vorhanden sind, werden hier und im Folgenden die durchschnittlichen Bindungslängen angegeben.

Eigene Ergebnisse I



Abbildung 3.14: *cis*-4-*tert*-Butyl-1-methoxyphosphinan-1-oxid.

Im Falle des fluorsubstituentenfreien Phosphinsäureesters sind die P-C-Abstände (1,787 Å) deutlich kürzer und die P-O-Abstände (1,479 bzw. 1,601 Å) länger als die des fluorhaltigen Esters (Abstand P-C: 1,897 bzw. 1,912 Å; Abstand P-O: 1,438 bzw. 1,527 Å). Ursache hierfür ist die höhere positive Partiaalladung des Phosphoratoms, die auf den elektronenziehenden Eigenschaften der Perfluoralkylgruppen beruht.

Die Korrelation von Bindungslängen in den Festkörperstrukturen und Alkylierungseigenschaften ist sehr gut. Die Methylgruppe bei $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ ist weniger stark an das Sauerstoffatom gebunden (Abstand O-CH₃: 1,457(4) Å) als bei dem Phosphinan (Abstand O-CH₃: 1,438 Å). Somit kann die CH₃-Gruppe leichter abgespalten werden. In Abschnitt 3.7 wird die Reaktivität der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester detailliert beschrieben und diese im Vergleich zu anderen Alkylierungsmitteln, auch in Abhängigkeit der O-CH₃-Bindungslänge, diskutiert.

Die in der Festkörperstruktur von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ vorherrschenden intermolekularen Kräfte sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Die mittels DFT-Berechnungen bestimmten Partiaalladungen zeigen, dass positive und negative Ladungen nicht symmetrisch im Molekül verteilt sind, was zu einem permanenten Dipolmoment führt.

Eigene Ergebnisse I

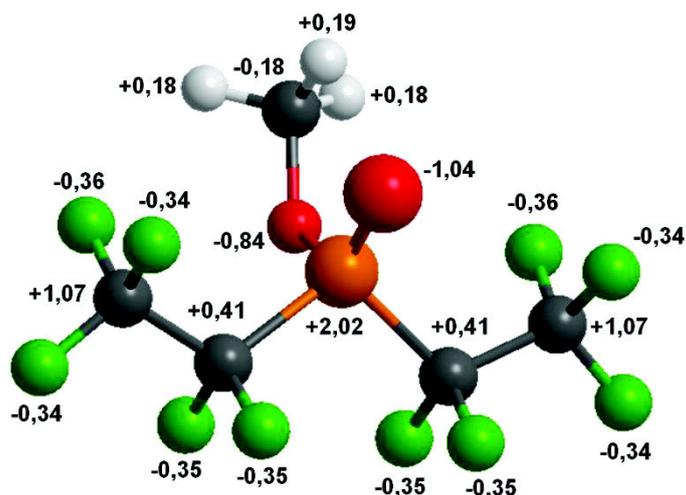


Tabelle 3.15: Optimierte Geometrie und berechnete NBO-Ladungen von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$ (B3LYP/6-311G(2d,p), Gaussian03).

Zwischen dem Sauerstoffatom der Phosphorylgruppe und einem Wasserstoffatom der Methylgruppe eines benachbarten Moleküls wird ein Abstand beobachtet, der kleiner ist als die Summe ihrer van-der-Waals-Radien. Die geometrischen Parameter (Abstand O2-H3ⁱ: 2,46 Å; Abstand O2-C5ⁱ: 3,28 Å; Winkel O2-H3ⁱ-C5ⁱ: 140,7°)** erfüllen die Kriterien einer schwachen Wasserstoffbrücke.^[97] Durch diese intermolekularen Kontakte erfolgt eine eindimensionale Verknüpfung der Moleküle in Richtung [010]. Dabei sind die Moleküle einer Kette deckungsgleich angeordnet.

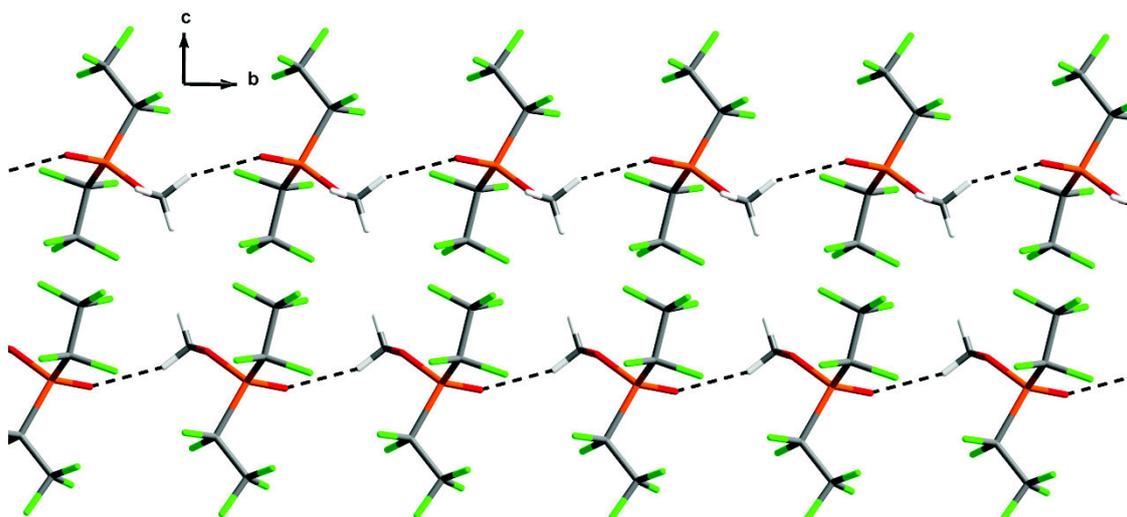


Abbildung 3.16: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$.

** Symmetriecodierung: i: x, y-1, z.

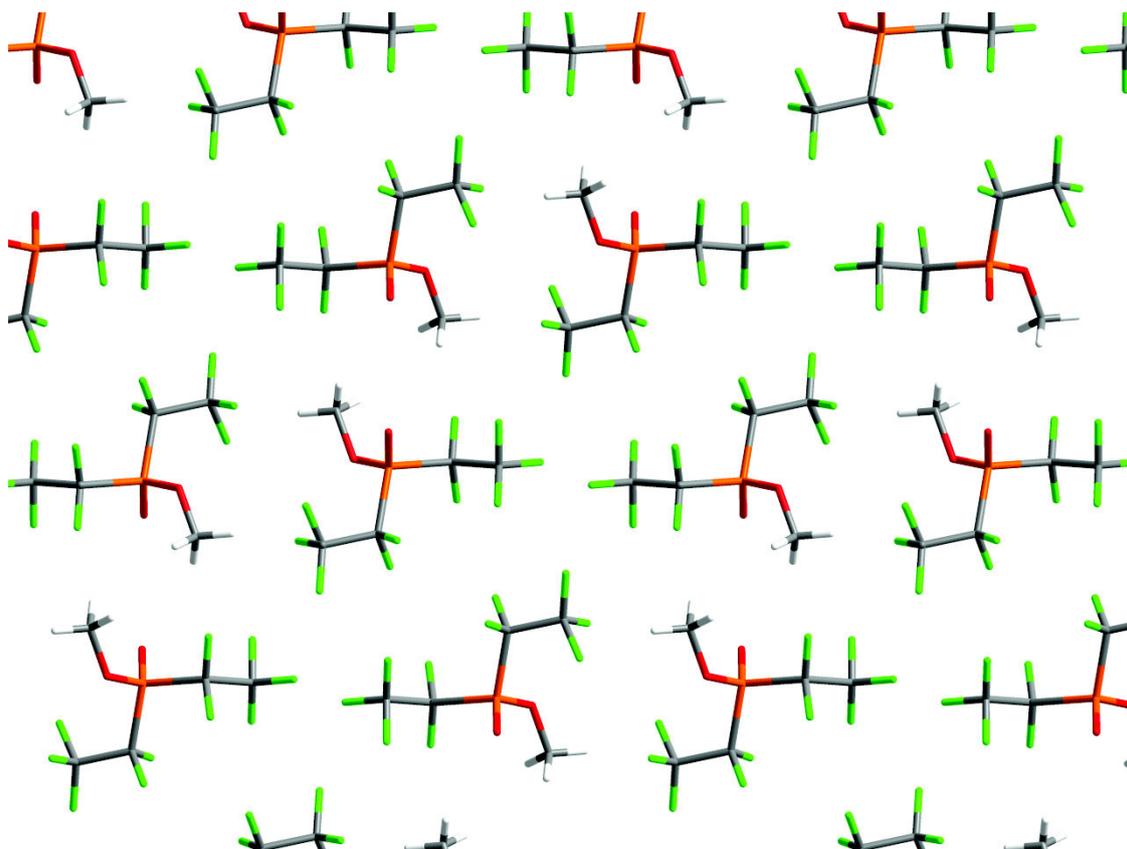


Abbildung 3.17: Aufbau des Festkörpers von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, Blickrichtung entlang der Kettenrichtung $[010]$.

Die Selbstorganisation von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ beruht auf schwachen Wechselwirkungen. Die Festkörperstruktur gibt keine Hinweise auf starke intermolekulare Kräfte wie ionische Wechselwirkungen oder starke Wasserstoffbrücken, die einen hohen Beitrag zur Gitterenthalpie liefern. Somit ist verständlich, warum $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ bei einer Temperatur deutlich unter RT schmilzt. Eine Ausbildung von attraktiven intermolekularen Wechselwirkungen, die für ein Kristallwachstum notwendig sind, scheint erst bei energiearmen Konformationen der Moleküle möglich zu sein. Der Effekt der Unterkühlung zeigt, dass nicht nur die Translation der Moleküle „eingefroren“ werden muss, wie es bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Fall ist. Vielmehr müssen zusätzlich Schwingungs- und Rotationsbewegungen durch Absenken der Temperatur reduziert werden, um eine optimale Packung der Moleküle im Kristallgitter zu realisieren.

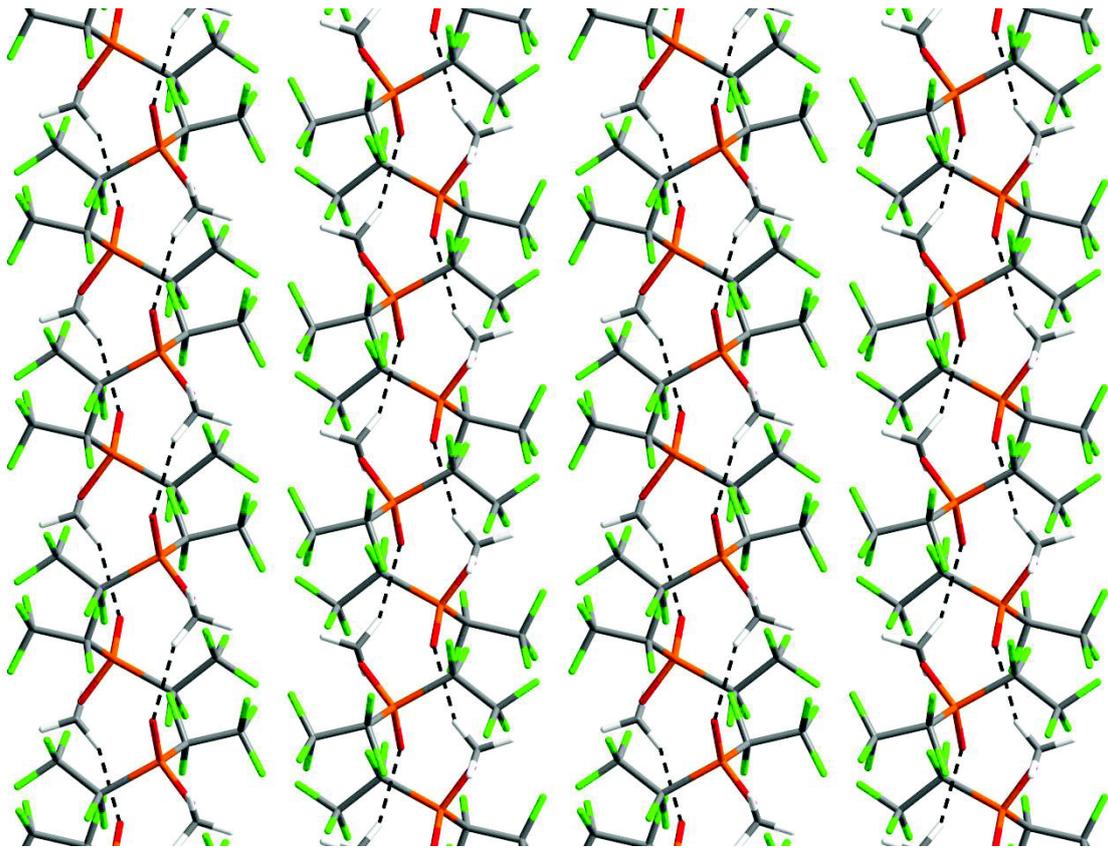
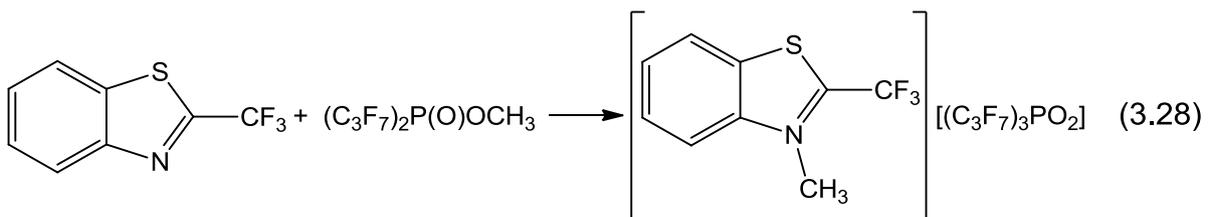


Abbildung 3.18: Packungsdiagramme von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ in Blickrichtung [100].

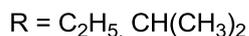
3.7 Reaktivität

Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester sind Alkylierungsreagenzien und somit wertvolle Ausgangsverbindungen für die präparative Chemie.

Yagupol'skii und Mitarbeiter zeigten, dass die schwache Lewisbase 2-Trifluormethylbenzothiazol unter milden Bedingungen ($20\text{ }^\circ\text{C}$) durch $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ quantitativ methyliert wird.^[49]



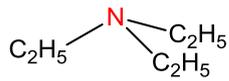
Ebenfalls bekannt ist, dass Trimethylamin, $N(CH_3)_3$, mit $(CF_3)_2P(O)OC_2H_5$ und $(CF_3)_2P(O)OCH(CH_3)_2$, jedoch nicht mit $(CF_3)_2P(O)OC(CH_3)_3$ alkyliert werden kann.^[59]



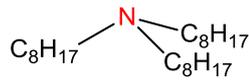
Auch die bei der Synthese von $(R_F)_2P(O)OR$ auftretende Problematik, dass der Rest R auf den Alkohol übertragen wird (s. Gleichung 3.13), zeigt deutlich, dass diese Ester Alkylierungsreagenzien sind.

Im Rahmen dieser Arbeit kann gezeigt werden, dass Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester unter milden Bedingungen (0 bis 60 °C) eine Vielzahl von funktionellen und nicht funktionellen Gruppen auf ein weites Spektrum von Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- und Schwefelbasen übertragen. Zu diesen Lewisbasen zählen Amine, stickstoffhaltige Heterocyclen wie Imidazole, Pyrrolidine und Pyridine, Guanidine, Hydrazine, Harnstoffe, Phosphate, Phosphine, Phosphite und Sulfide.

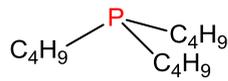
Eigene Ergebnisse I



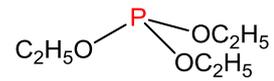
Triethylamin



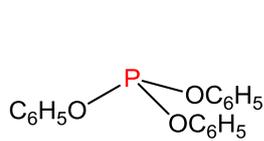
Trioctylamin



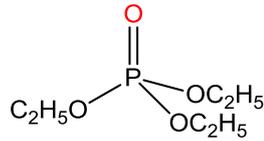
Tributylphosphin



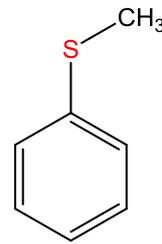
Triethylphosphit



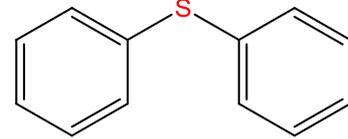
Triphenylphosphit



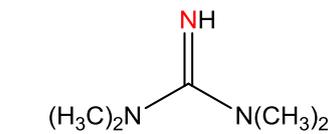
Triethylphosphat



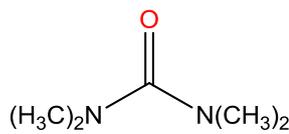
Thioanisol



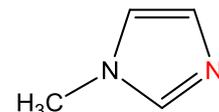
Diphenylsulfid



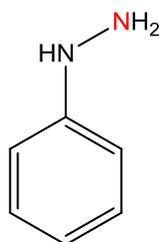
N,N,N',N'-Tetramethylguanidin



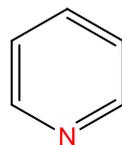
N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff



N-Methylimidazol



Phenylhydrazin



Pyridin



N-Methylpyrrolidin



N-Butylpyrrolidin

Abbildung 3.19: Strukturformeln der Lewisbasen, die durch $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$ alkyliert werden. Das basische Zentrum ist jeweils farblich hervorgehoben.

In der Regel werden so die entsprechenden Kationen und das Bis(pentafluorethyl)phosphinatanion, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$, gebildet.

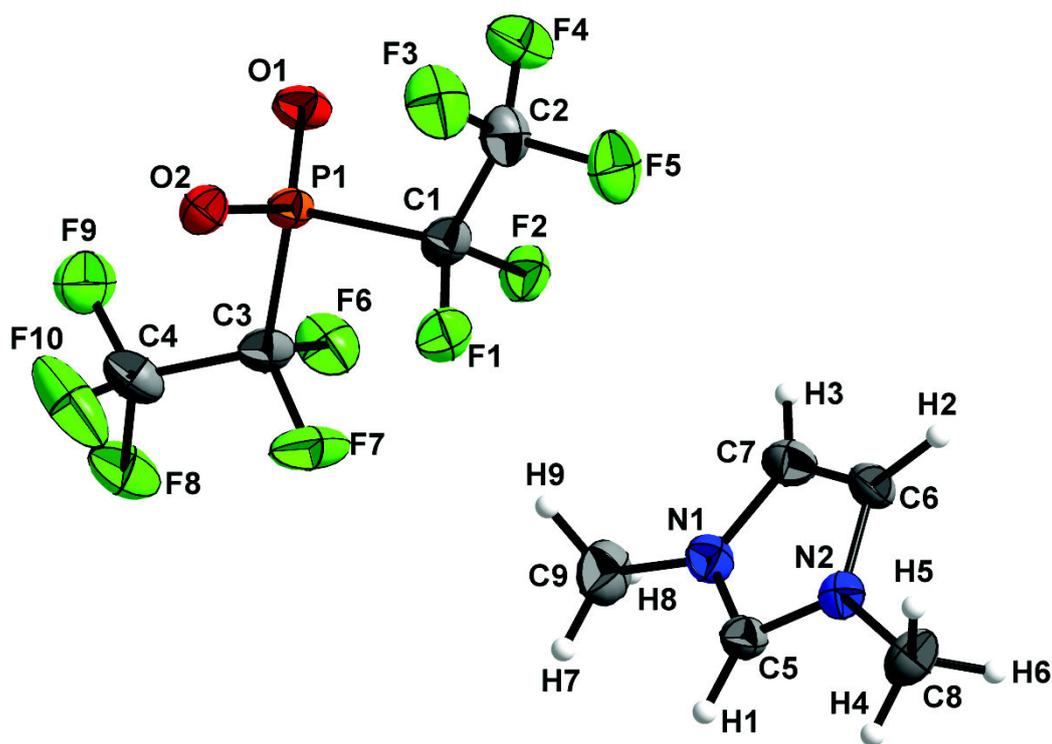


Abbildung 3.20: Festkörperstruktur von $[(C_2F_5)_2PO_2]^-$ in seinem $[MMIM]^+$ -Salz. Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Wasserstoffatome mit festgelegtem Radius dargestellt.

Aufgrund des negativen induktiven Effektes der beiden C_2F_5 -Gruppen sind die beiden Sauerstoffatome sehr elektronenarm. Dies führt zu einer Verteilung der negativen Ladung über alle Fluoratome und somit über ein relativ großes Volumen. Folglich sind Bis(perfluoralkyl)phosphate schwache Nucleophile und schwach koordinierende Anionen. So kann erklärt werden, warum die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen der entsprechenden Ester labil sind. Der Rest R kann in Form eines Carbeniumions abgespalten und auf ein Teilchen mit einer höheren Nucleophilie übertragen werden. Im Umkehrschluss kann die $(C_2F_5)_2PO_2$ -Gruppe als gute Abgangsgruppe bezeichnet werden.

Die Affinität zum Bruch der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung wird ebenfalls bei Stabilitätsuntersuchungen der Ester deutlich.

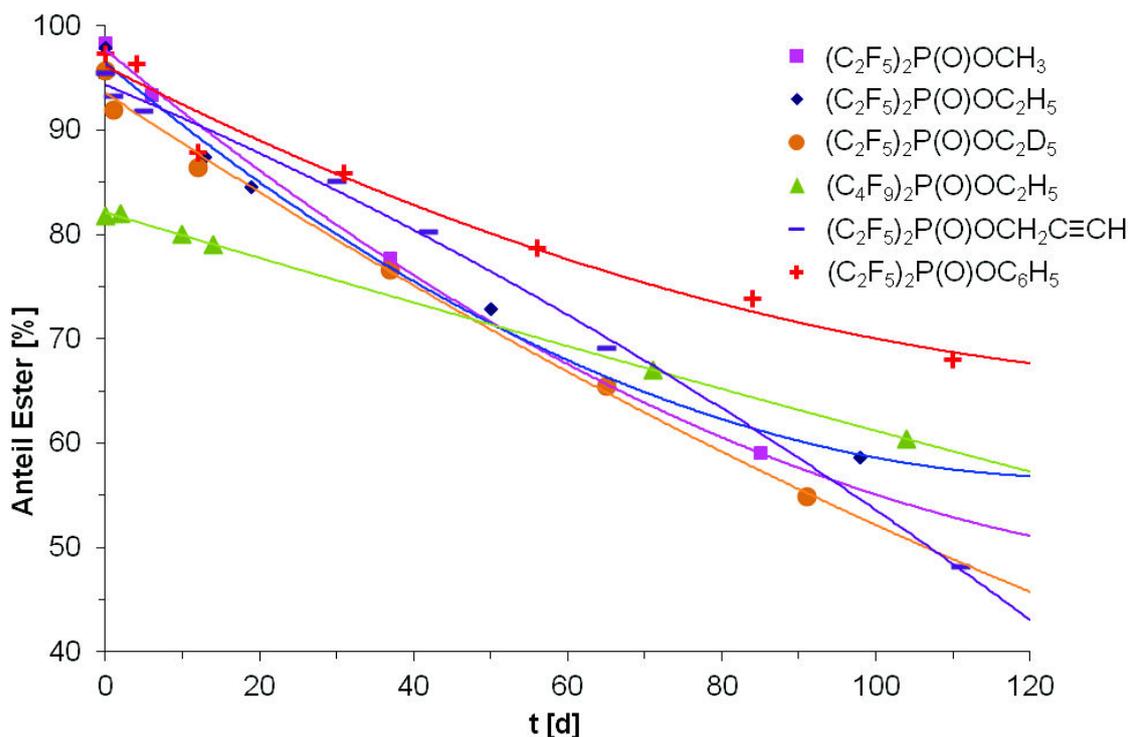
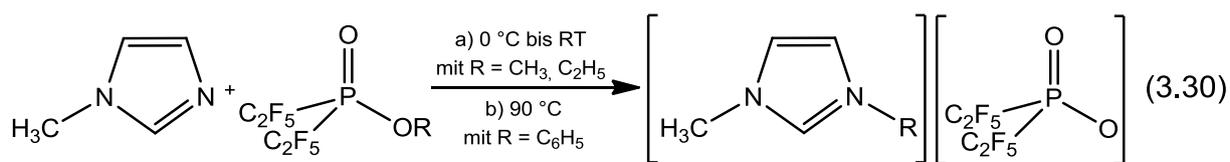


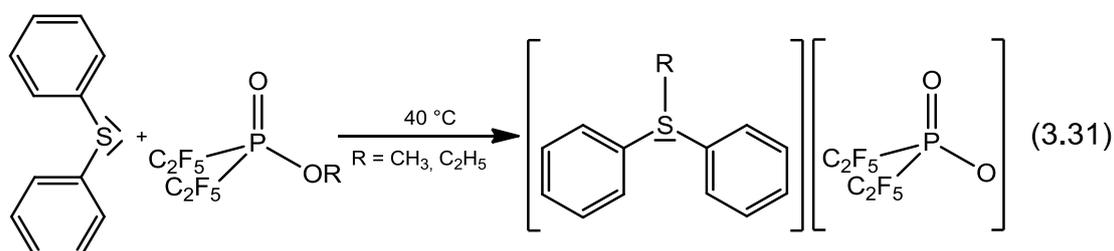
Abbildung 3.21: Zeitaufgelöster Anteil von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$ bei der Lagerung unter Argon bei RT auf Grundlage des ^{31}P -NMR-Spektrums.

Selbst bei Lagerung in einer inerten Argonatmosphäre sind die Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester nicht stabil. Dabei ist die Zerfallsgeschwindigkeit abhängig vom sauerstoffgebundenen Rest R. In der Reihe der ausgewählten Beispiele zerfällt der funktionalisierte Ester $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ am schnellsten, da neben Alkylierungsreaktionen auch Reaktionen an der elektronenreichen Dreifachbindung möglich sind. Für die Stabilität der Ester scheinen sowohl die Kettenlänge der Perfluoralkylgruppe, als auch der Deuterierungsgrad des Restes R keinen maßgebenden Einfluss zu haben. Für $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$, $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ und $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{D}_5$ werden vergleichbare Stabilitäten beobachtet. Viel entscheidender ist die Kettenlänge des Restes R und die damit verbundene Größe und Beweglichkeit der entsprechenden Carbeniumionen. Der Methyl- und der Ethylester zeigen eine erhebliche höhere Reaktivität als der Phenylester. *N*-Methylimidazol, MIM, wird bei 0 °C bis RT nahezu quantitativ methyliert bzw. ethyliert, wohingegen die Arylierung durch den Phenylester bedeutend langsamer verläuft. Nach mehreren Stunden bei 90 °C beträgt der Anteil des entsprechenden Imidazoliumphosphinates im Reaktionsgemisch lediglich 7 %.

Eigene Ergebnisse I



Um die Alkylierungspotentiale der Phosphinsäureester eingruppiert werden zu können, wird eine Modellreaktion mit Diphenylsulfid, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, gewählt, die es ermöglicht, die unterschiedlichen Alkylierungsgeschwindigkeiten in akzeptablen Zeiten NMR-spektroskopisch zu untersuchen.



Das höchste Alkylierungspotential wird dem Methyl ester zugesprochen, jedoch werden die untersuchten Basen in der Regel bei 0 °C bis RT genauso schnell methyliert wie ethyliert. Da aber das Schwefelatom in $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aufgrund des induktiven und mesomeren Effektes der Phenylgruppen eine geringere Nucleophilie besitzt, ist hier eine höhere Reaktionstemperatur (40 °C) nötig. Diese Reaktionsführung erlaubt es, die Reaktion gezielt durch schnelles Kühlen zu unterbrechen und die Zusammensetzung exakt zu analysieren.

Eigene Ergebnisse I

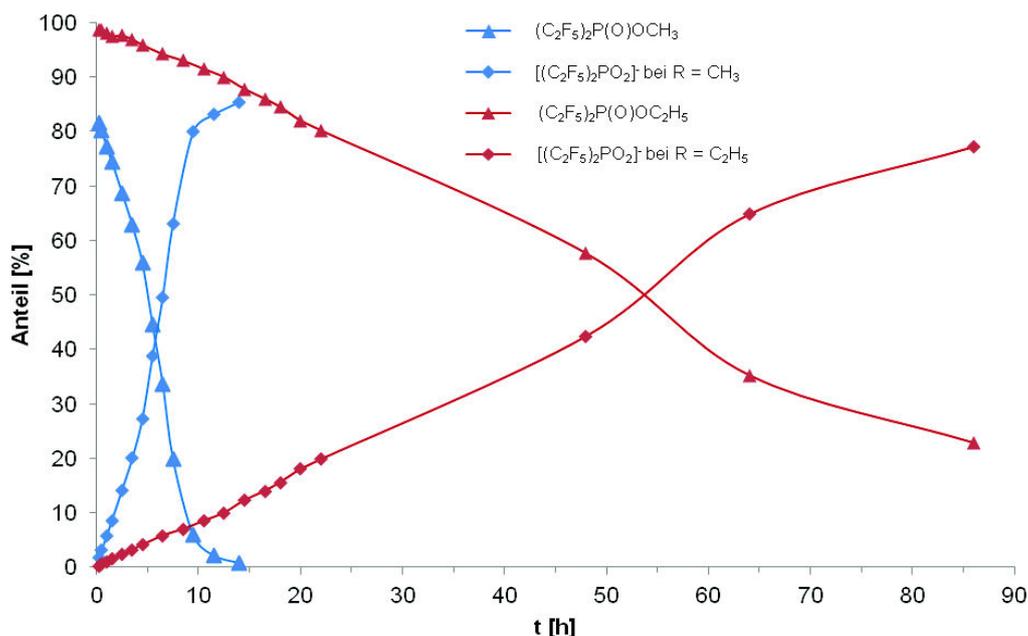
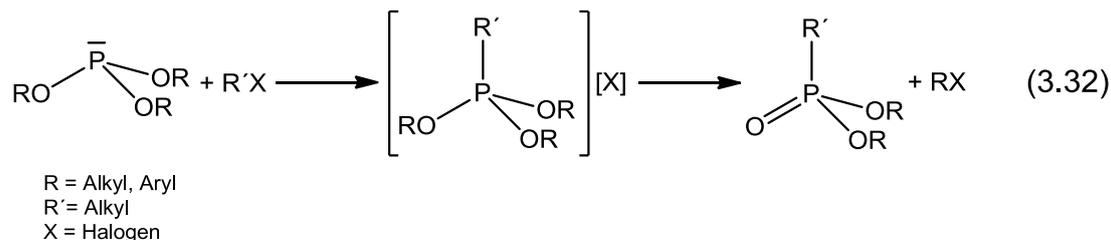


Abbildung 3.22: Zeitaufgelöster Anteil von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$ (Edukt) und $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$ (Produkt) bei der Reaktion von $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$ mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ bei 40°C auf Grundlage des ^{31}P -NMR-Spektrums.

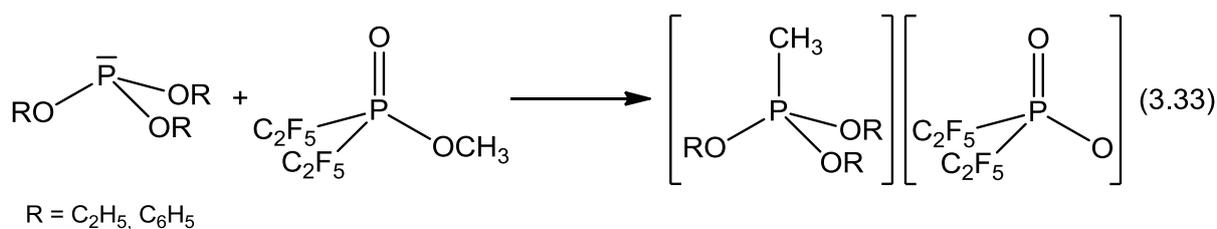
In diesem Reaktionssystem wird deutlich, dass die Methylierung bedeutend schneller abläuft als die Ethylierung. Nach einer Reaktionszeit von ca. 15 h ist der Methylester nahezu vollständig verbraucht, wohingegen im Laufe von ca. 55 h erst die Hälfte des Ethylesters umgesetzt wird. Die Übertragung des Methylkations, $[\text{CH}_3]^+$, erfolgt im Allgemeinen schneller, da zum einen dieses Kation aufgrund seiner geringeren Größe beweglicher ist als das Ethylkation, $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$. Zum anderen ist die positive Ladungsdichte bei $[\text{CH}_3]^+$ stärker lokalisiert. Bei $[\text{CH}_3]^+$ wird die positive Ladung auf drei, bei $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$ auf fünf Wasserstoffatome verteilt.

Durch Alkylierung von Lewisbasen mit $(\text{R}_\text{F})_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$ werden nicht immer die entsprechenden Kationen erhalten. Sind diese Kationen nämlich selbst auch Alkylierungsmittel, kann Isomerisierung auftreten. Bei der Michaelis-Arbusow-Reaktion werden Phosphite, $\text{P}(\text{OR})_3$, mit Alkylhalogeniden, $\text{R}'\text{X}$, alkyliert, so dass Phosphonsäurediester, $\text{R}'\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$, erhalten werden. Das intermediär gebildete Phosphoniumion, $[(\text{RO})_3\text{PR}']^+$, lagert sich unter Alkylierung des Nukleophils $[\text{X}]^-$ in die fünfbändige Phosphorylverbindung um.^[5, 98]

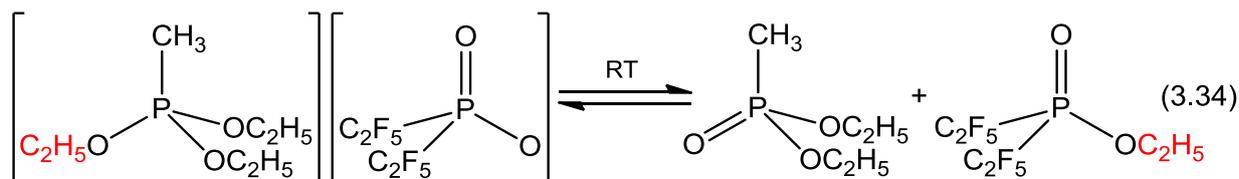
Eigene Ergebnisse I



Das Auftreten von quaternären Phosphoniumionen bei dieser Reaktion wurde zunächst lediglich postuliert.^[99, 100] Erst durch Verwendung von Alkyltriflaten, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{R}$, anstelle von Alkylhalogeniden konnten die entsprechenden Kationen ausreichend stabilisiert und dann isoliert werden.^[101, 102] Das entstehende Triflatanion, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, zählt zu den schwach koordinierenden Anionen und ist ein deutlich schwächeres Nukleophil als Halogenidionen. Durch die stark elektronenziehende CF_3 -Gruppe tragen die drei Sauerstoffatome wenig Elektronendichte. Somit wird die Alkylierung durch das Phosphoniumkation erschwert und die Arbusow-Umlagerung unterdrückt. Ähnlich gut können die schwach koordinierenden Bis(perfluoroalkyl)phosphinate Kationen stabilisieren. Durch die Alkylierung mit $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$ können reaktive Phosphoniumionen zugänglich gemacht werden. Allerdings sind die Phosphinsäureester etwas schwächere Alkylierungsmittel als Alkyltriflate.



Die Reaktivität dieser Phosphoniumionen ist stark abhängig vom Rest R. Im Falle von Triethylphosphit, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, liegen das Phosphoniumsalz, $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$, der Methylphosphonsäurediethylester, $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, und $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$ in nahezu äquimolaren Anteilen vor. Durch die Umlagerung des Phosphoniumkations wird in diesem Fall das $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$ -Anion ethyliert.



Das Methyltriphenoxyphosphoniumkation, $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3]^+$, das bei der Methylierung von Triphenylphosphit, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, entsteht, ist deutlich weniger reaktiv als das entsprechende Triethoxykation, so dass das Phosphoniumphosphinat bei RT stabil ist. Durch Schmelzen und Rekrystallisieren dieses Salzes werden Kristalle erhalten, die eine Strukturanalyse ermöglichen.

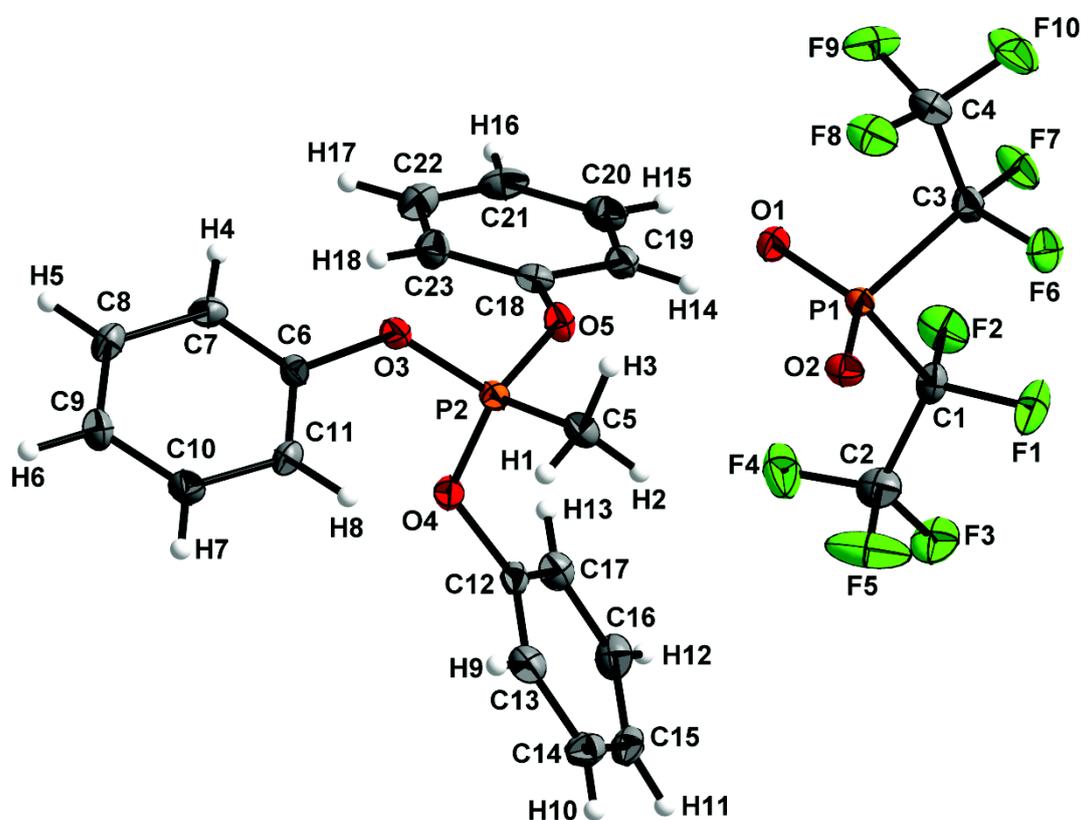


Abbildung 3.23: Festkörperstrukturen von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3]^+$ und $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$ im Salz. Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Wasserstoffatome mit festgelegtem Radius dargestellt.

Durch gezielte Thermolyse bei 150 °C (oder auch Hydrolyse) von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ wird die Arbusow-Umlagerung initiiert und liefert die gewünschten Produkte.

Eigene Ergebnisse I

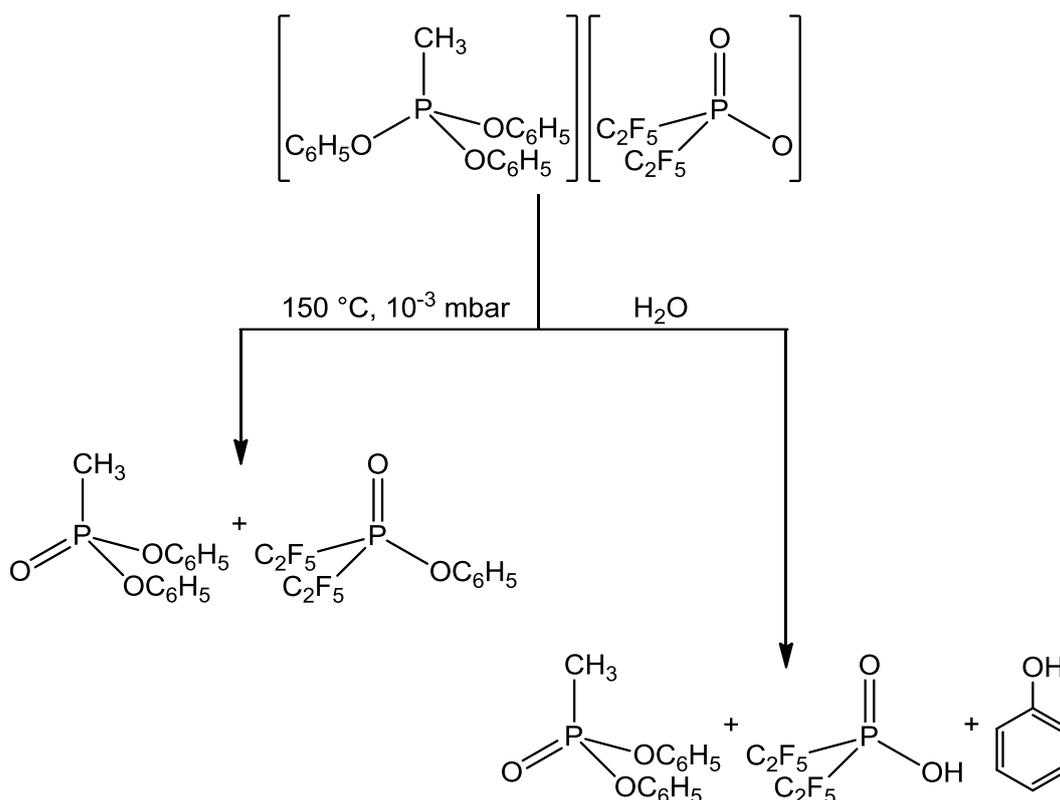
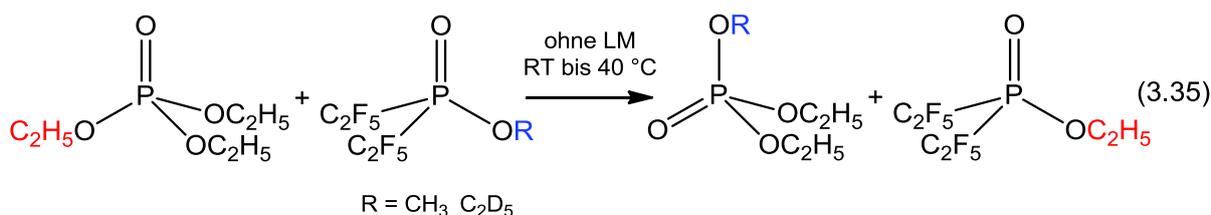


Abbildung 3.24: Reaktionsschema der Thermolyse und Hydrolyse von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$.

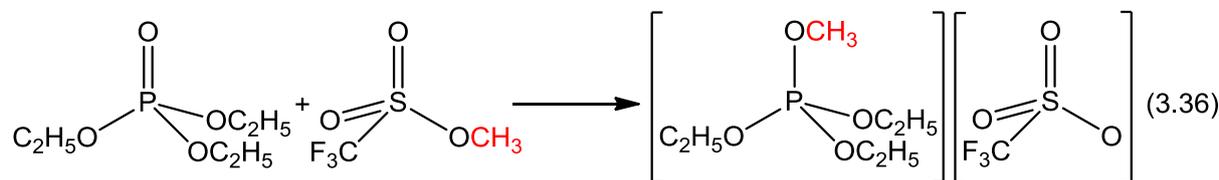
Die $[(\text{RO})_3\text{PCH}_3]^+$ -Kationen und $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$ zeigen ähnliche Alkylierungspotentiale. Die Übertragung kleiner Reste R auf ein Nukleophil erfolgt spontan bei RT, wohingegen die Übertragung sterisch anspruchsvoller Gruppen eine höhere thermische Energie benötigt.

Wird die Michaelis-Arbusow-Reaktion anstelle von Trialkylphosphiten mit entsprechenden Phosphaten durchgeführt, werden zwar die Umlagerungsprodukte gebildet, jedoch kann hier nicht die Bildung der Phosphoniumphosphate beobachtet werden.

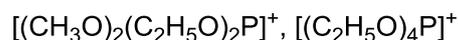


Tetraalkoxyphosphoniumionen, $[(\text{RO})_4\text{P}]^+$, bevorzugt solche mit kleinen Alkylgruppen wie Methyl und Ethyl, lagern sich unter Abspaltung einer Alkylgruppe zu den

entsprechenden Trialkylphosphaten um.^[103] Entsprechende Phosphoniumionen können mit dem schwach nukleophilen $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ -Anion stabilisiert werden, wobei durch Transalkylierung weitere $[(\text{RO})_4\text{P}]^+$ -Spezies auftreten.^[104]



weitere Phosphoniumionen:



Im Vergleich hierzu scheint die Nukleophilie von $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$ zu hoch zu sein, um eine Isomerisierung von $[(\text{RO})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]^+$ zu verhindern. Eine Ethylgruppe wird unter Bildung des Phosphinsäureesters spontan auf das Anion übertragen.

Durch Alkylierung von Phosphaten mit $(\text{R}_F)_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$ ist die Herstellung von stabilen $[(\text{RO})_4\text{P}]^+$ -Kationen, bei denen ein oder mehrere Reste R Arylgruppen sind, nicht möglich. Die Lage des Reaktionsgleichgewichts ist nicht in Richtung des Salzes, sondern in die der Edukte verschoben.



a) in CH_2Cl_2 bei 55°C
b) ohne LM bei 75°C

Um das Alkylierungspotential der Phosphinsäureester mit dem anderer bekannter Alkylierungsreagenzien zu vergleichen, ist die Alkylierung von Diphenylsulfid, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, ein geeignetes Reaktionssystem.

Bei der Methylierung von $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit Methyltriflat, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$, Dimethylsulfat, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$, und Trifluoressigsäuremethylester, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$, sind im Vergleich zu $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ deutlich unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten zu beobachten.



Das Sulfid wird durch $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ schon bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ nach wenigen Stunden vollständig methyliert, wohingegen die Reaktion mit $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ und $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ signifikant langsamer verlaufen.

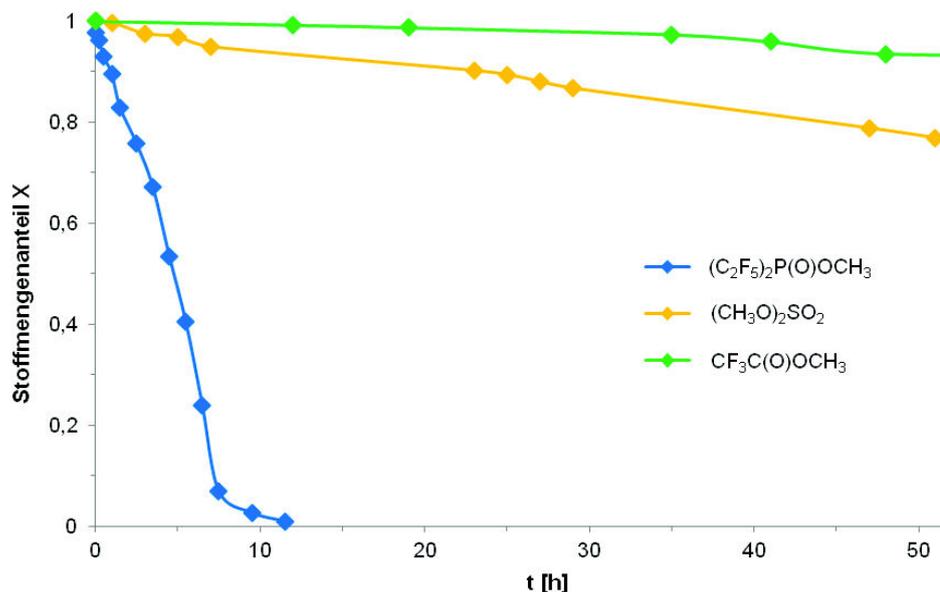
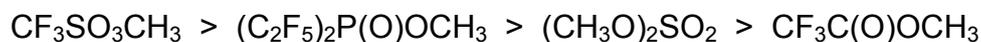


Abbildung 3.25: Zeitabhängiger Stoffmengenanteil des Alkylierungsmittels bei der Methylierung von $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ und $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ (s. Gleichung 3.38).

Bei einer Reaktionstemperatur von $40\text{ }^\circ\text{C}$ alkyliert $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ nach 14 h die Base nahezu vollständig. Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen werden im Falle von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ nach 47 h erst 21 %, von $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ nach 47 h erst 7 % des Alkylierungsmittels zu dem korrespondierenden Anion umgesetzt. Die Alkylierungspotentiale der untersuchten Verbindungen können damit wie folgt eingestuft werden:



Die Bindungslängen zwischen dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe und dem Sauerstoffatom folgen ebenfalls dieser Reihenfolge. Je länger diese C-O-Bindung ist, desto schwächer ist diese Bindung und desto reaktiver ist das Alkylierungsmittel.

Tabelle 3.10: Berechnete (B3LYP/6-311G(2d,p), Gaussian03) und mittels Röntgenbeugung experimentell bestimmte O-CH₃-Bindungslängen ausgewählter Methylierungsmittel.

	Abstand O-CH₃ [Å] berechnet	Abstand O-CH₃ [Å] experimentell
CF ₃ SO ₃ CH ₃	1,455	-
(C ₂ F ₅) ₂ P(O)OCH ₃	1,453	1,457(4)
(CH ₃ O) ₂ SO ₂	1,450	1,455(3) ^[105]
CF ₃ C(O)OCH ₃	1,445	-

4. Eigene Ergebnisse II:

Ionische Flüssigkeiten mit Bis(perfluoralkyl)-phosphinat-Ionen, $[(R_F)_2PO_2]^-$

Ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids = ILs) sind niedrig schmelzende Salze, die ausschließlich aus Ionen aufgebaut sind und per Definition einen Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C besitzen.^[106] Hierbei ist dieser willkürlich gewählte Flüssigkeitsbereich als Orientierung zu verstehen, der vor allem der praktischen Anwendbarkeit geschuldet ist. Ausschlaggebend für die Klassifizierung einer Verbindung als IL sind die Strukturen von Kationen und Anionen. Organische Kationen, die häufig ILs bilden, sind vorzugsweise unsymmetrisch aufgebaut, wie etwa 1,3-Dialkylimidazolium-, 1,1-Dialkylpyrrolidinium-, 1-Alkylpyridinium-, Tetraalkylammonium-, Tetraalkylphosphonium-, 2-Alkyl-1,1,3,3-tetramethylisouronium- oder 2-Alkyl-1,1,3,3-tetramethylguanidiniumionen.^[107] Als Gegenionen werden neben Halogeniden, Chloroaluminaten, $[AlCl_4]^-$ bzw. $[Al_2Cl_7]^-$,^[108] Tetrafluoroborat, $[BF_4]^-$,^[109] und Hexafluorophosphat, $[PF_6]^-$,^[110] vor allem komplexere fluorhaltige Anionen, z. B. Bis(trifluormethansulfonyl)amid, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$,^[111] Trifluormethansulfonat, $[CF_3SO_3]^-$,^[80] oder Trifluortris(perfluoralkyl)phosphate, $[(R_F)_3PF_3]^-$,^[112] oder halogenfreie Anionen, z. B. Dicyanimid, $[(CN)_2N]^-$,^[113] oder *n*-Alkyl- bzw. Arylsulfonate, $[RSO_3]^-$,^[81] eingesetzt. Im Allgemeinen sind diejenigen Anionen besonders interessant, die chemisch stabil und schwach koordinierend sind.

Eigene Ergebnisse II

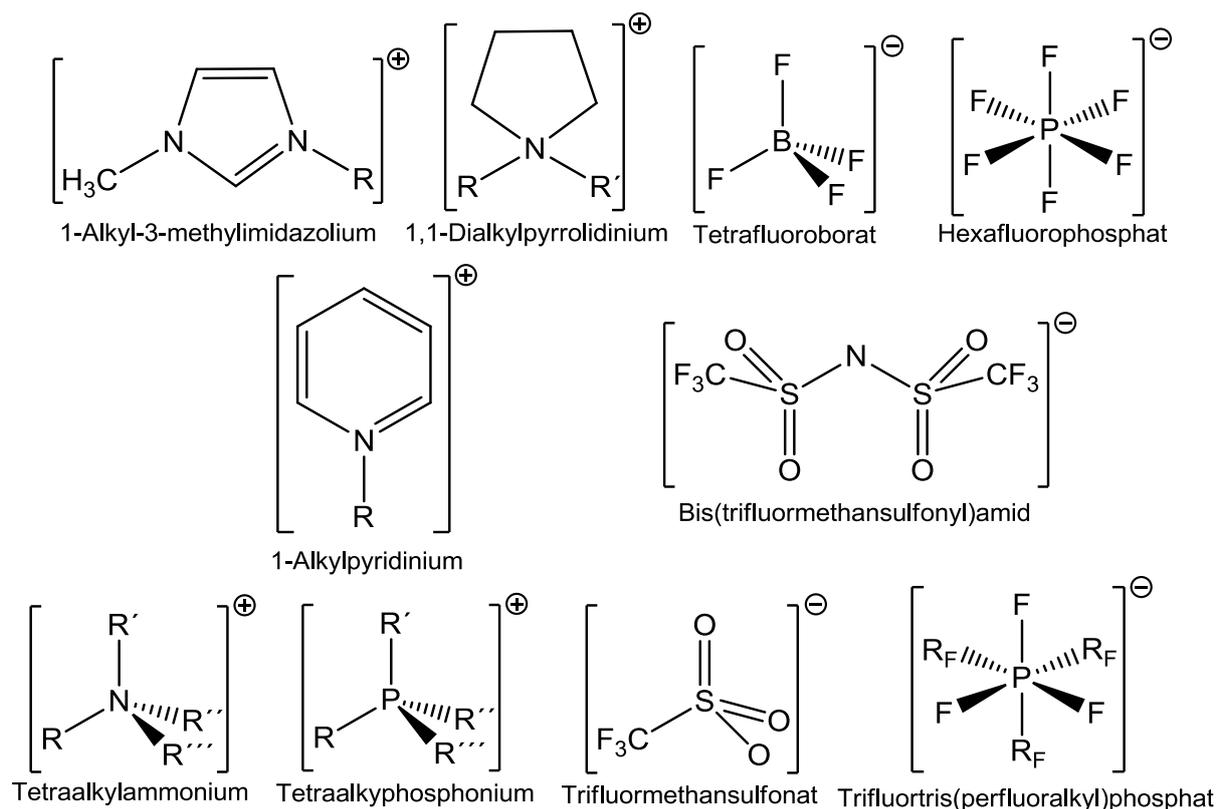


Abbildung 4.1: Strukturformeln von Kationen und Anionen, die häufig für ILs genutzt werden.

Herausragende Eigenschaften von ILs sind ihr praktisch vernachlässigbarer Dampfdruck, ihre stark herabgesetzte Entflammbarkeit, sowie ihre hohe thermische, chemische und elektrochemische Stabilität. Außerdem zeigen sie ein hohes Lösungsvermögen sowohl für anorganische als auch für organische Verbindungen. Einige ILs eignen sich hervorragend zum Lösen von Gasen.^[44] Aufgrund dieser einzigartigen Kombination von Eigenschaften finden ILs Verwendung in unterschiedlichen Bereichen. Dazu gehören vor allem Synthese, Katalyse, Trennverfahren, Elektrochemie, analytische Chemie und Nanotechnologie.^[107] Da durch entsprechende Kation-Anion-Kombinationen Eigenschaften wie Flüssigkeitsbereich, Viskosität, Hydrophilie/Hydrophobie, Lösungseigenschaften, Acidität und viele weitere Eigenschaften gezielt variiert werden können, werden ILs häufig als „designer solvents“ bezeichnet.^[114] Aufgrund der Möglichkeit, ILs als Alternativen zu klassischen molekularen Lösungsmitteln zu nutzen, wird häufig auch die Umschreibung „green solvents“ genutzt.^[115] Hierbei ist jedoch zu bedenken, dass ILs zwar keine nennenswerte Flüchtigkeit besitzen und in vielen Prozessen recycelt werden können, jedoch sind die ökologisch positiven Aspekte nicht unumstritten, da

gewisse Kationen und Anionen als giftig eingestuft werden.^[116, 117] Auch sollte für einen solchen Begriff die Synthese „grün“ sein, was bei manchen ILs noch nicht erreicht ist.

Betrachtet man die steigende Anzahl von Publikationen (ca. 120 im Jahr 1999 bzw. ca. 2000 im Jahr 2006^[44]), die ILs thematisieren, wird deutlich, dass diese Substanzklasse auf der akademischen und auf der anwendungstechnischen Seite ein großes Interesse weckt. Zwar sind viele Zusammenhänge von molekularen und makroskopischen Eigenschaften nicht hinreichend erforscht bzw. viele Anwendungsbereiche noch nicht vollständig ausgelotet, dennoch sind positive Berichte von verbesserten Applikationen zahlreich. Ionische Flüssigkeiten bieten somit einen vielfältigen Forschungsschwerpunkt mit einem hohen Anwendungspotential.

4.1 Synthese

Trotz der enormen Vielzahl an Kation-Anion-Kombinationen, die Ionische Flüssigkeiten bilden, kann ihre Synthese prinzipiell in zwei Teilreaktionen eingeteilt werden: die Bildung des Kations und der anschließende Anionenaustausch.^[44] Wird in der ersten Reaktion bereits das gewünschte Kation-Anion-Paar gebildet, entfällt die zweite.

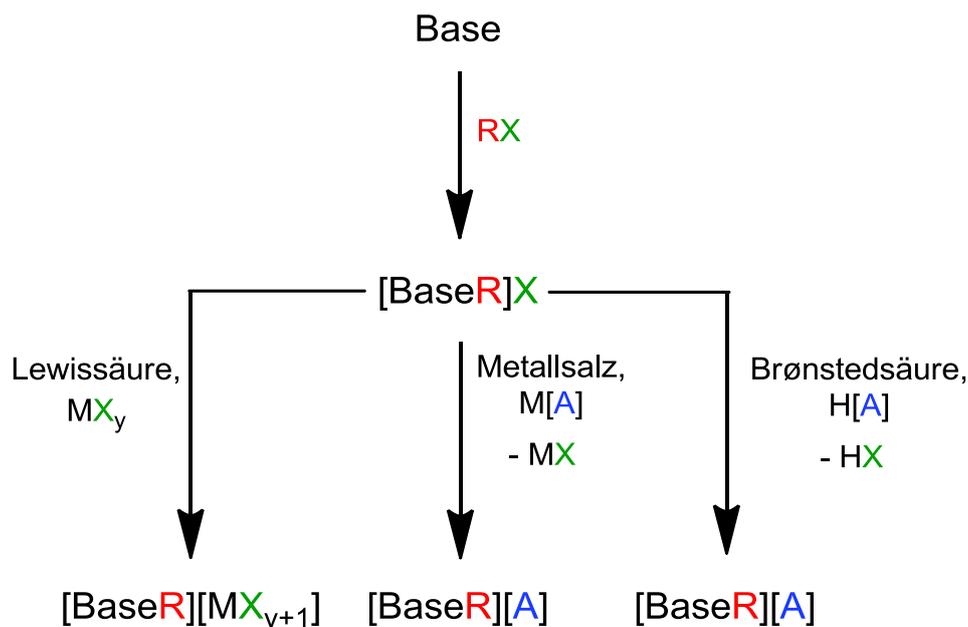


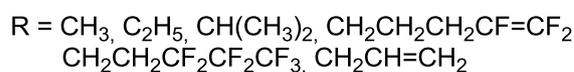
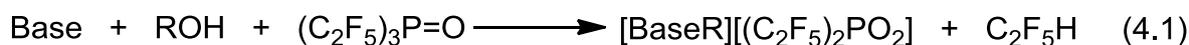
Abbildung 4.2: Schema für die Synthese von Ionischen Flüssigkeiten.

Das Kation wird fast ausschließlich durch Alkylierung einer Lewisbase (in der Regel einesamins, Oxids, Phosphins oder Sulfides) mit einem Alkylierungsreagenz, RX, aufgebaut. Besitzt das Salz, [BaseR]X, nicht das gewünschte Anion, kann dieses durch Metathesereaktionen variiert werden. So kann beispielsweise mit einer Lewisäure wie Aluminiumtrichlorid, AlCl₃, aus einem Chlorid eine IL mit Tetrachloroaluminatanion, [AlCl₄]⁻, synthetisiert werden.^[108] Ein Austausch des Anions ist durch doppelte Umsalzung mit einem Metallsalz, M[A], oder einer Brønstedsäure, H[A], möglich.

Gängige Alkylierungsreagenzien sind Halogenalkane,^[118] Dialkylsulfate^[79] und Alkyltriflate,^[80] mit denen ILs mit Halogenid-, Alkylsulfat-, [RSO₄]⁻, bzw. Triflatanionen, [CF₃SO₃]⁻, synthetisiert werden können. Werden Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester genutzt, die in Rahmen dieser Arbeit bereits in Abschnitt 3 genauer beschrieben wurden, können direkt ILs mit Bis(perfluoralkyl)phosphinatanionen, [(R_F)₂PO₂]⁻, erhalten werden.

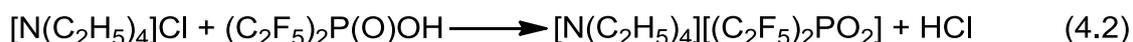
Die Synthese von ILs mit Bis(pentafluorethyl)phosphinatanionen, [(C₂F₅)₂PO₂]⁻, wurde bereits 2005 veröffentlicht.^[50] In diesem Patent wird die Reaktion von Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, (C₂F₅)₃P=O, Alkohol und Base in einer Eintopfreaktion in Dichlormethan, 1,2-Dimethoxyethan oder Benzol

beschrieben. Dabei ist zu beachten, dass die Base stärker basisch ist als der Alkohol.



Im ersten Reaktionsschritt wird intermediär ein Phosphinsäureester gebildet, der im zweiten Schritt die Base zur IL alkyliert. Durch dieses Verfahren können einfache Alkylgruppen bzw. teilfluorierte und/oder mit Doppelbindungen funktionalisierte Alkylketten übertragen werden. Mit dem Zugang zu den reinen Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureestern ist es nun möglich, komplexe funktionalisierte Gruppen zu übertragen. Zudem kann bei der direkten Alkylierung mit $(\text{R}_F)_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$ auf die Verwendung eines Lösungsmittels verzichtet werden, wenn die IL bei den gegebenen Reaktionsbedingungen kein Feststoff ist. Um eine Durchmischung bei schwerlöslichen bzw. höher schmelzenden ILs zu gewährleisten, kann das Reaktionsgemisch in *n*-Hexan suspendiert werden.

Wie eingangs beschrieben, können Metathesereaktionen von ILs auch mit Brønstedtsäuren durchgeführt werden. So können ILs mit $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$ -Anionen aus Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, und ILs, die z. B. Carbonat oder Chlorid als Gegenion haben, hergestellt werden.^[65]



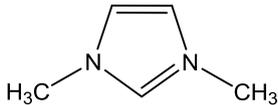
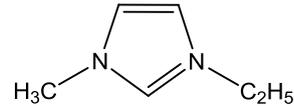
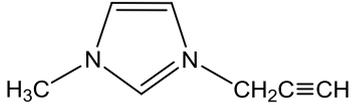
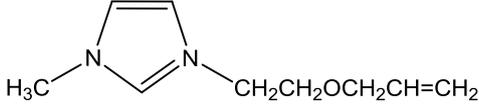
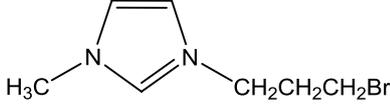
Durch diese Reaktionen sind zwar Verbindungen mit $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$ -Ionen zugänglich, jedoch müssen die entsprechenden Kationen vorab synthetisiert werden.

Im Vergleich zu gängigen Alkylierungsreagenzien besitzen Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester den Vorteil, dass sie bereits unter milden Reaktionsbedingungen (Normaldruck und Temperaturen von 0 °C bis RT) langkettige Alkylgruppen übertragen. Ein weiterer herausragender Vorteil ist, dass dies auch für funktionelle Gruppen gilt. Damit ist diese Substanzklasse die einzige, die gleichzeitig ein starkes Alkylierungsmittel ist und funktionelle Gruppen toleriert. Die Alkylierung von Sulfiden ist allgemein schwieriger und erfordert eine höhere Reaktionstemperatur

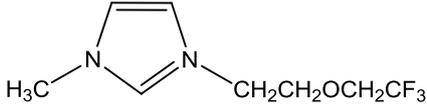
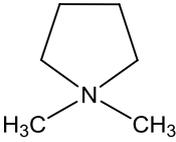
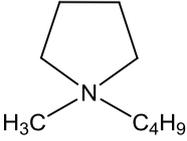
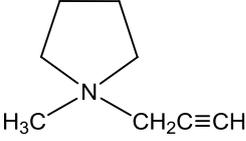
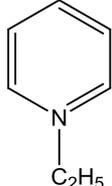
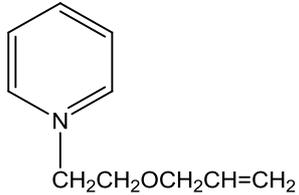
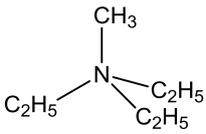
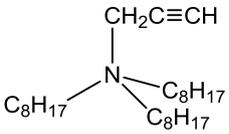
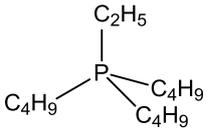
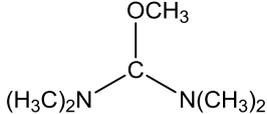
(40 bis 45 °C). Der Einsatz von Halogenalkanen erlaubt ebenfalls die Übertragung von länger-kettigen Alkylgruppen, jedoch sind hier drastischere Reaktionsbedingungen notwendig. So werden z. B. Amine erst in einem abgeschmolzenen Glasrohr bei 100 °C nach einer Reaktionszeit von bis zu sieben Tagen durch langkettige Chloralkane alkyliert.^[118] Selbst die Ethylierung von 1-Methylimidazol mit Bromethan bedarf einer Temperatur von 80 °C und einer Reaktionszeit von 72 h.^[119] Alkylierungsreaktionen mit Dialkylsulfaten und Alkyltriflaten können unter milderen Bedingungen durchgeführt werden, jedoch haben sie den Nachteil, dass ihr Einsatz in der Regel lediglich auf die Derivate mit Methyl- und Ethylgruppen beschränkt ist.^[80, 119] Somit bieten die Phosphinsäureester die einzige Möglichkeit, eine Vielzahl von ILs zugänglich zu machen, deren Kationen funktionelle Gruppe besitzen.

Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die ILs, die durch Alkylierung von Lewisbasen mit $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$ erhalten werden können.

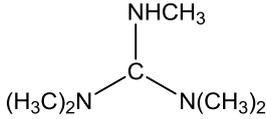
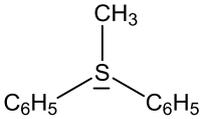
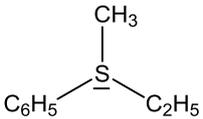
Tabelle 4.1: Ausbeuten und Reinheiten von ILs mit Bis(pentafluorethyl)phosphinatanion, $[\text{Kation}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2^-]$, die durch Alkylierung mit $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$ erhalten werden.

$[\text{Kation}]^+$	Ausbeute [%]	Reinheit [%]
	96	97
	> 99	99
	99	97
	> 99	94
	95	90

Eigene Ergebnisse II

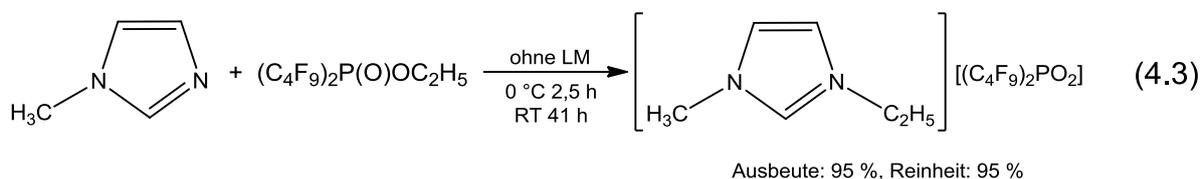
	99	95
	68	98
	98	99
	94	98
	99	99
	98	89
	91	99
	91	97
	89	98
	99	99

Eigene Ergebnisse II

	97	88
	85	90
	99	98

Die Ausbeuten sind in der Regel nahezu quantitativ und durch Reinigung der Rohprodukte bei vermindertem Druck (10^{-3} mbar) können durchweg gute bis sehr gute Reinheitsgrade erhalten werden.

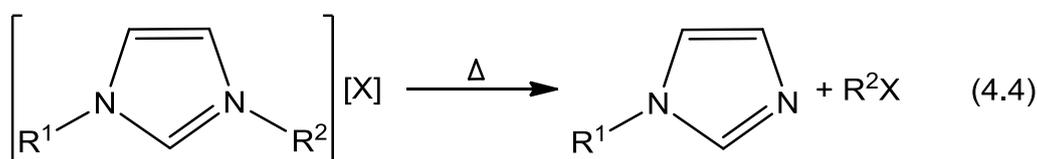
Diese Methode ist ebenfalls für die Synthese von $[(R_F)_2PO_2]^-$ -ILs mit längeren Perfluoralkylketten geeignet. Auch $(C_4F_9)_2P(O)OC_2H_5$ alkyliert 1-Methylimidazol unter ähnlichen Reaktionsbedingungen.



4.2 Thermisches Verhalten

Ionische Flüssigkeiten zeigen ein thermisches Verhalten, das in der Regel nicht mit dem von molekularen Verbindungen vergleichbar ist. Der Flüssigkeitsbereich von ILs kann bis zu 300 °C betragen, wohingegen der von z. B. Wasser (100 °C), Acetonitril (130 °C) oder *n*-Hexan (164 °C) deutlich kleiner ist. Ist das obere Limit des Flüssigkeitsbereiches erreicht, ist im Allgemeinen kein Verdampfen, sondern thermische Zersetzung zu beobachten. Experimentell können Dampfdrücke für ILs bestimmt werden^[120] und es ist möglich, ILs nicht nur zu destillieren, sondern auch Gemische von ILs destillativ zu trennen.^[121, 122] Jedoch sind zum einen die ermittelten Dampfdrücke außerordentlich klein ($[\text{EMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ besitzt bei 169 °C einen

Dampfdruck von $6 \cdot 10^{-5}$ mbar^[120]), zum anderen müssen ILs thermisch sehr stabil sein, da sie nur unter drastischen Bedingungen (mehrere Stunden bei 300 °C und 6 mbar für $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ -ILs^[122]) destillierbar sind. Um Verbindungen zu verdampfen, die ausschließlich aus Ionen aufgebaut sind, müssen Ionenpaare in die Gasphase überführt werden. Im Falle von hochschmelzenden anorganischen Salzen ist dies problemlos möglich, da hier starke coulombsche Wechselwirkungen vorhanden sind. Im Vergleich dazu sind die Coulomb-Kräfte in ILs schwach und somit wird die Bildung von Ionenpaaren erschwert. Es konnte bereits gezeigt werden, dass 1,3-Dialkylimidazoliumsalze unter Eliminierung eines Substituenten am Stickstoffatom thermisch zersetzt werden und die flüchtigen Eliminierungsprodukte verdampfen.^[123]



Hier wird der Einfluss des Anions auf die thermische Stabilität von Imidazoliumsalzen deutlich. Je mehr Elektronendichte am Anion lokalisiert vorliegt, desto wahrscheinlicher ist die Reaktion mit dem Kation und desto niedriger ist die Zersetzungstemperatur der IL.^[124] Das Imidazoliumkation fungiert dabei als Alkylierungsmittel.

Vielfach ist die Bestimmung der Zersetzungstemperatur nicht trivial, da diese stark vom Reinheitsgrad der IL beeinflusst werden kann.^[124] Einen beträchtlichen Einfluss hat zudem die Dauer der thermischen Belastung. So wird $[\text{EMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ bei 307 °C zu einem 1 % zersetzt, wenn die IL 1h thermolysiert wird. Wird diese IL 10 h thermischer Belastung ausgesetzt, ist bereits bei 251 °C ein vergleichbarer Zersetzungsgrad zu beobachten.^[44]

An der unteren Grenze des Flüssigkeitsbereiches können ILs fest werden. Die Lage des Schmelzpunktes ist abhängig von der Gitterenergie; je höher die Gitterenergie ist, desto hochschmelzender ist die Substanz. Die Gitterenergie von ILs hängt im Wesentlichen von den Coulombwechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen ab.^[44]

$$E_C = \frac{MZ^+Z^-}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.5)$$

Die Coulombenergie E_C wird bestimmt durch die Ionenladungen Z^+ bzw. Z^- , dem Abstand zwischen Anionen und Kationen r und der Madelungkonstante M , die das Verhältnis der Bindungsenergie im Kristallgitter zur Bindungsenergie eines isolierten Ionenpaares angibt und somit ein Maß für die Packungseffizienz der Ionen im Kristall ist. Hierbei ist zu beachten, dass erst die Born-Landé- und die Kapustinskii-Gleichung exakte Werte für Gitterenergien liefern. Jedoch ist Gleichung 4.5 für die hier durchgeführten Betrachtungen der ionischen Wechselwirkungen ausreichend.

Häufig zeigen ILs kein klassisches thermisches Verhalten (d.h. Schmelzen bzw. Kristallisation), sondern es können komplexe fest-fest Phasenübergänge, wie Glasbildung oder polymorphe Übergänge, beobachtet werden.^[125-127] Die Kristallisationsneigung wird vor allem durch die organischen Domänen gehemmt. Diese liefern zwar aufgrund von van-der-Waals-Wechselwirkungen geringe Beiträge zur Gitterenergie, jedoch wird die dominierende Coulombenergie erniedrig. Es werden keine weiteren ionischen Beiträge geleistet, Ionenabstände werden vergrößert und eine Vielzahl von zusätzlichen Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden (vor allem bei linearen Alkylgruppen) treten auf.^[44]

Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die Schmelzpunkte ($T_{\text{Smp.}}$), Zersetzungstemperaturen ($T_{\text{Zers.}}$) und Massenänderungen bei der Zersetzung von ILs mit $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$ -Anionen.

Tabelle 4.2: Schmelzpunkte ($T_{\text{Smp.}}$) und Zersetzungstemperaturen ($T_{\text{Zers.}}$) von ILs mit $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$ -Anionen.

Kation	$T_{\text{Smp.}}$ [°C]	$T_{\text{Zers.}}$ [°C]	Massenänderung bei $T_{\text{Zers.}}$ [%]
$[\text{MMIM}]^+$	54 ^a	355	-91
$[\text{EMIM}]^+$	16	362	-99
$[\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{MIM}]^+$	66 ^a	260	-83
$[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{MIM}]^+$	<RT	243	-91
$[\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MIM}]^+$	<RT	220	n.b.

Eigene Ergebnisse II

$[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{MIM}]^+$	<RT	176	n.b.
$[\text{MMPL}]^+$	122	397	-98
$[\text{BMPL}]^+$	118 ^b	320	-99
$[\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{MPL}]^+$	70	276	n.b.
$[\text{EPYR}]^+$	<RT	305	-100
$[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PYR}]^+$	<RT	272	-92
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCH}_3]^+$	107 ^b	312	-100
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PC}_2\text{H}_5]^+$	44 ^b	354	n.b.
$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3]^+$	43	165	n.b.
$[\text{((H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{COCH}_3]^+$	16	n.b.	n.b.
$[\text{((H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{CNHCH}_3]^+$	<RT	384	n.b.
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SCH}_3]^+$	<RT	150	-100
$[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{S}]^+$	<RT	155	-100

Für $T_{\text{Smp.}}$ und $T_{\text{Zers.}}$, die mittels DSC bestimmt wurden, ist T_{onset} angegeben.

Die Massenänderungen wurden mittels TGA bestimmt.

^a T_{peak} , weil T_{onset} nicht bestimmt werden konnte.

^b Optische Bestimmung des Schmelzpunktes.

Die Lage der Schmelzpunkte hängt stark von der Struktur des Kations ab. Die ILs mit Phosphoniumkationen schmelzen erst oberhalb von 40 °C und alkylsubstituierte Pyrrolidinium- und Ammoniumkationen erhöhen den Schmelzpunkt sogar auf über 100 °C. In der Reihe der Pyrrolidiniumsalze wird deutlich, dass mit steigender Symmetrie des Kations der Schmelzpunkt erhöht wird, da mit steigender Symmetrie die Packung der Ionen im Festkörper effizienter wird und eine gleichmäßigere Ladungsverteilung möglich ist. Dass $[\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{MIM}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ höher schmelzend ist als die entsprechende IL mit dem symmetrischeren $[\text{MMIM}]^+$ -Kation, kann mit den elektronenziehenden Eigenschaften der Dreifachbindung des Propargylrestes erklärt werden. Wird durch einen Substituenten Elektronendichte aus dem Imidazoliumring abgezogen, wird die Möglichkeit zu Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem saurem Imidazoliumwasserstoffatom am C2-Atom und dem Anion vergrößert.^[128] Durch diese zusätzlichen attraktiven Kräfte kann die Gitterenergie und somit der

Schmelzpunkt erhöht werden. Gleichzeitig nimmt dadurch die thermische Stabilität der IL ab, weil die Bildung von Carbenen wahrscheinlicher wird.

Bei der thermischen Zersetzung zeigen die $[(C_2F_5)_2PO_2]^-$ -ILs einen nahezu vollständigen Massenverlust (83 bis 100 %), der typisch für ILs ist. Eine besonders hohe thermische Stabilität ($T_{Zers} > 300 \text{ °C}$) besitzen die ILs mit Imidazolium-, Pyrrolidinium-, Pyridinium-, Ammonium-, Phosphonium- und Guanidiniumionen, die mit einfachen Alkylgruppen substituiert sind. Durch funktionalisierte Seitenketten am Kation wird die thermische Stabilität signifikant reduziert, da an den funktionellen Gruppen schon bei niedrigeren Temperaturen Neben- bzw. Zersetzungsreaktionen möglich sind. So ist z. B. $[EMIM][(C_2F_5)_2PO_2]$ ($T_{Zers.} = 362 \text{ °C}$) um 102 °C thermisch stabiler als $[CH\equiv CCH_2MIM][(C_2F_5)_2PO_2]$ ($T_{Zers.} = 260 \text{ °C}$), da an der elektronenreichen Dreifachbindung bevorzugt elektrophile Additionsreaktionen stattfinden können. Noch stärker ausgeprägt ist dieser Effekt, wenn man die ILs mit $[(C_4H_9)_3PC_2H_5]^+$ - und $[(C_6H_5O)_3PCH_3]^+$ -Ionen vergleicht. Beide Substanzen besitzen einen nahezu identischen Schmelzpunkt, jedoch ist die IL mit dem phenoxy-substituierten Phosphoniumkation um fast 190 °C thermisch labiler als das alkylsubstituierte Kation. Bei höheren Temperaturen kann hier Arbusow-Umlagerung auftreten, durch die eine Phenylgruppe eliminiert und der entsprechende Alkylphosphonsäurediphenylester gebildet wird (s. Abschnitt 3.7). Thermisch noch labiler sind die ILs mit Sulfoniumkationen. $[(C_6H_5)_2SCH_3][(C_2F_5)_2PO_2]$ und $[(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)S][(C_2F_5)_2PO_2]$ zeigen in der hier untersuchten Reihe von ILs die geringste thermische Stabilität ($T_{Zers.} \leq 150 \text{ °C}$).

Das thermische Verhalten der ILs mit $[EMIM]^+$ -, $[BrCH_2CH_2CH_2MIM]^+$ -, $[CH\equiv CCH_2MPL]^+$ -, $[(H_3C)_2N)_2COCH_3]^+$ -, $[(H_3C)_2N)_2CNHCH_3]^+$ - und $[(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)S]^+$ -Kationen wurde auch bei tieferen Temperaturen bis -100 °C untersucht. Außer $[EMIM][(C_2F_5)_2PO_2]$ und $[CH\equiv CCH_2MPL][(C_2F_5)_2PO_2]$ zeigen alle Verbindungen im Bereich von -77 bis -46 °C Glasübergänge, die einen relativ geringen Wärmefluss benötigen. Solche thermischen Effekte können häufig bei geschmolzenen Salzen beobachtet werden und liegen bei 1-Alkyl-3-methylimidazoliumsalzen in der Regel im Temperaturbereich von -70 bis -100 °C .^[44, 124] Auffällig ist, dass die DSC-Kurven von $[BrCH_2CH_2CH_2MIM][(C_2F_5)_2PO_2]$ und $[(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)S][(C_2F_5)_2PO_2]$ keine Effekte zeigen, die der Phasenumwandlung von fest nach flüssig zugeordnet werden können. Dies ist ein weiteres Indiz für die

relativ geringe Gitterenergie und somit für die gehemmte Kristallisationsneigung von ILs.

Vergleicht man das thermische Verhalten von [EMIM]-Salzen in Abhängigkeit des Gegenanions, so ist zu erkennen, dass mit Chlorid oder Hexafluorophosphat der Schmelzpunkt deutlich über RT liegt.^[108, 110] Im Gegensatz dazu sind Salze mit fluorhaltigen schwach koordinierenden Anionen, wie $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ oder $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, bei RT flüssig.^[128] Ein Schmelzpunkt unterhalb von -30 °C wird bei ILs mit dem Trifluor(trispentafluorethyl)phosphat, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$, beobachtet.^[112]

Tabelle 4.3: Schmelzpunkte ($T_{\text{Smp.}}$) und Zersetzungstemperaturen ($T_{\text{Zers.}}$) von ILs mit [EMIM]⁺-Kationen.

Anion	$T_{\text{Smp.}} [\text{°C}]$	$T_{\text{Zers.}} [\text{°C}]$	Referenz
Cl^-	82 bis 87	-	[108]
$[\text{PF}_6]^-$	58 bis 60	-	[110]
$[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$	-14	150	[128]
$[(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{PO}_2]^-$	<RT	345	-
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$	16	362	-
$[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$	-9	400	[128]
$[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$	-3	400	[128]
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$	-37	300	[112]

Die hier untersuchten [EMIM]-Salze mit Bis(perfluoralkyl)phosphinatanionen sind ebenfalls niedrigschmelzend ($T_{\text{Smp.}} < \text{RT}$), so wie es für Salze mit Anionen, deren negative Ladung durch elektronenziehende Perfluoralkylgruppen und Mesomeriestabilisierung stark delokalisiert wird, zu erwarten ist. Im Vergleich zu [EMIM][CF_3CO_2] sind ILs mit $[(\text{R}_\text{F})_2\text{PO}_2]^-$ -Anionen um ca. 200 °C thermisch stabiler, jedoch werden sie bei etwas niedrigeren Temperatur als [EMIM][CF_3SO_3] und [EMIM][$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$] thermisch zersetzt.^[128] Diese Tendenz ist auch bei Sulfoniumsalzen zu erkennen; $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SCH}_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($T_{\text{Zers.}} = 222\text{ °C}$) ist um 72 °C thermisch stabiler als $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ ($T_{\text{Zers.}} = 150\text{ °C}$).

4.3 Festkörperstruktur

Die bis jetzt einzigen bekannten Festkörperstrukturen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinatanionen sind die der Calcium-,^[129] Kupfer- bzw. Zink-^[130] und Lanthanoidsalze^[131] der Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure. Im Rahmen dieser Arbeit werden zum ersten Mal die Festkörperstrukturen von Bis(pentafluorethyl)phosphinaten mit organischen Kationen, 1,3-Dimethylimidazolium, [MMIM]⁺, Methyltriphenoxyphosphonium, [(C₆H₅O)₃PCH₃]⁺, und 1,1,2,3,3-Pentamethylguanidinium, [((H₃C)₂N)₂CNHCH₃]⁺, beschrieben. Tabelle 4.4 gibt einen Überblick über die Kristalldaten dieser drei Bis(pentafluorethyl)phosphate.

Tabelle 4.4: Kristalldaten von [MMIM][(C₂F₅)₂PO₂], [(C₆H₅O)₃PCH₃][(C₂F₅)₂PO₂] und [((H₃C)₂N)₂CNHCH₃][(C₂F₅)₂PO₂].

	[MMIM] [(C₂F₅)₂PO₂]	[(C₆H₅O)₃PCH₃] [(C₂F₅)₂PO₂]	[((H₃C)₂N)₂CNHCH₃] [(C₂F₅)₂PO₂]
empirische Formel	C ₉ H ₉ F ₁₀ N ₂ O ₂ P	C ₂₃ H ₁₈ F ₁₀ O ₅ P ₂	C ₁₀ H ₁₆ F ₁₀ N ₃ O ₂ P
molare Masse [g/mol]	398,15	626,31	431,23
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P1</i>	<i>Pca2₁</i>
Gitterparameter	<i>a</i> = 7,1343(14) Å	<i>a</i> = 10,8671(4) Å	<i>a</i> = 21,6205(13) Å
	<i>b</i> = 13,153(3) Å	<i>b</i> = 11,6209(3) Å	<i>b</i> = 9,1494(4) Å
	<i>c</i> = 15,892(3) Å	<i>c</i> = 12,2432(3) Å	<i>c</i> = 17,4048(10) Å
	<i>α</i> = 90°	<i>α</i> = 88,115(2)°	<i>α</i> = 90°
	<i>β</i> = 99,01(3)°	<i>β</i> = 63,806(3)°	<i>β</i> = 90°
	<i>γ</i> = 90°	<i>γ</i> = 69,380(3)°	<i>γ</i> = 90°
Volumen [Å³]	1472,9(5)	1284,58(7)	3442,9(3)

Zahl der Formeleinheiten	4	2	8
endgültige R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0409$ $wR_2 = 0,1200^a$	$R_1 = 0,0287$ $wR_2 = 0,0659^a$	$R_1 = 0,1005$ $wR_2 = 0,1925^a$

$$^a R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}; wR_2 = \frac{[\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (wF_o^2)^2]}{1/2}; w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$$

Erwartungsgemäß ist in allen drei Fällen das Phosphoratom des Anions verzerrt tetraedrisch von zwei Sauerstoffatomen und zwei C_2F_5 -Gruppen umgeben. Dabei sind im Vergleich zum Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ die O-P-O-Bindungswinkel ($124,07(10)^\circ$ bis $124,8(5)^\circ$) größer bzw. die C-P-C-Bindungswinkel ($97,3(5)^\circ$ bis $100,3(7)^\circ$) kleiner. Sowohl die P-O-Bindungslängen ($1,422(8)$ bis $1,4798(17)$ Å), als auch die P-C-Bindungslängen ($1,870(13)$ bis $1,912(12)$ Å) sind in vergleichbarer Größenordnung, wie sie für $Cu[(C_2F_5)_2PO_2]_2$ und $Zn[(C_2F_5)_2PO_2]_2$ berichtet werden.^[130] Da die Sauerstoffatome der Phosphinatanionen an organische Kationen weniger stark koordinieren als an Metallkationen, sind in den Festkörperstrukturen der ILs die P-O-Bindungen kürzer bzw. die P-C-Bindungen länger.

Der Einfluss der elektronenziehenden Eigenschaften der C_2F_5 -Gruppen auf die Geometrie des Phosphinatanions wird beim Vergleich mit der Festkörperstruktur von $Cu[(C_2H_5)_2PO_2]_2$ ^[132] deutlich. Da das Phosphoratom des Bis(pentafluorethyl)phosphinats eine höhere positive Partialladung besitzt als das des entsprechenden Dialkylphosphinats, sind die P-O-Bindungen kürzer und die P-C-Bindungen länger als bei $[(C_2H_5)_2PO_2]^-$.

Aufgrund der ungleichnamigen Ladungen von Anionen und Kationen sind elektrostatische Wechselwirkungen die dominierenden Wechselwirkungen, die zu einer supramolekularen Assoziation von ILs führen. Dabei können Wasserstoffbrücken strukturbestimmend sein, wie anhand der hier vorgestellten Festkörperstrukturen gezeigt wird.

In der Festkörperstruktur von $[MMIM][(C_2F_5)_2PO_2]$ ist das Imidazoliumkation von drei Anionen umgeben. Die Wasserstoffatome der drei CH-Gruppen koordinieren an jeweils ein Phosphinatanion. Dabei sind die Abstände zwischen diesen Wasserstoffatomen und den Sauerstoffatomen der Anionen kleiner als die Summe ihrer van-der-Waals-Radien und die geometrischen Parameter erfüllen die Kriterien

für schwache Wasserstoffbrücken.^[97] Über diese Wasserstoffbrücken wird ein Sauerstoffatom eines $[(C_2F_5)_2PO_2]^-$ -Anions an zwei Kationen, das andere an ein Kation gebunden. Somit verbrückt ein Anion drei Kationen.

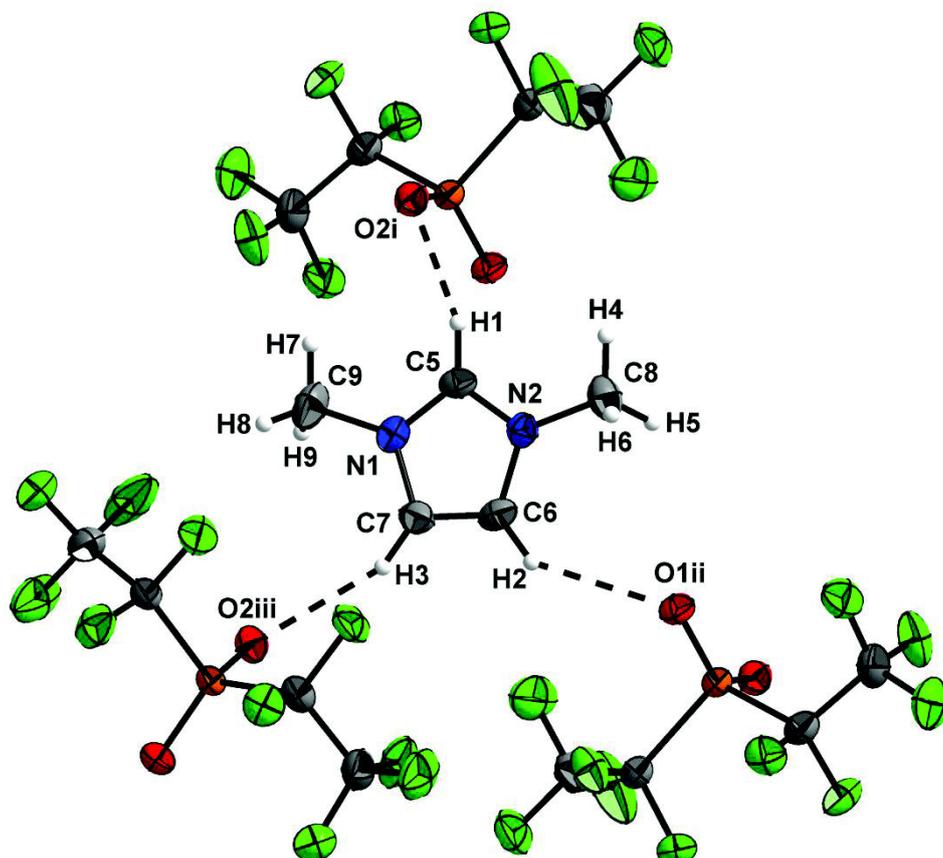


Abbildung 4.3: Koordinationssphäre des Kations in der Festkörperstruktur von $[MMIM][(C_2F_5)_2PO_2]$. Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Wasserstoffatome mit festgelegtem Radius dargestellt. Symmetriecodierung: (i): $1-x, -0,5+y, 0,5-z$; (ii): $1+x, 1,5-y, 0,5+z$; (iii) $1+x, y, z$.

Tabelle 4.5: Geometrische Parameter der Wasserstoffbrücken in der Festkörperstruktur von $[MMIM][(C_2F_5)_2PO_2]$.

	Abstand H-O [Å]	Abstand C-O [Å]	Winkel C-H-O [°]
C1-H1...O2 ⁱ	2,25	3,13	153,5
C6-H2...O1 ⁱⁱ	2,39	3,19	142,5
C7-H3...O2 ⁱⁱⁱ	2,40	3,26	150,0

Symmetriecodierung: (i): $1-x, -0,5+y, 0,5-z$; (ii): $1+x, 1,5-y, 0,5+z$; (iii) $1+x, y, z$.

Durch das beschriebene Wasserstoffbrückensystem wird ein dreidimensionales Netzwerk aufgebaut.

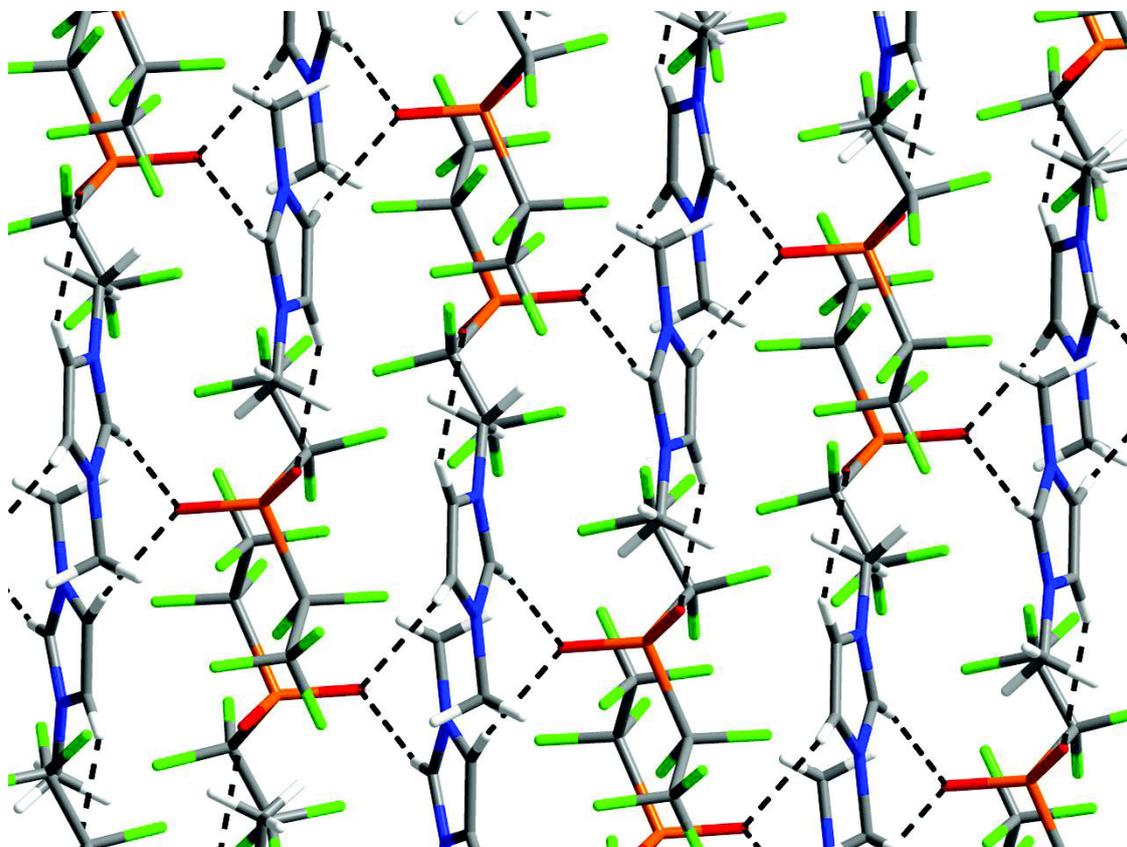


Abbildung 4.4: Packungsdiagramm von $[\text{MMIM}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ in Blickrichtung $[010]$.

Bei $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ wird das Phosphoniumkation über die Wasserstoffatome der Phenoxygruppen, die in *ortho*-Positionen zu den Sauerstoffatomen liegen, von zwei Anionen koordiniert. Zwei der Phenoxygruppen sind an jeweils einer, die dritte an zwei Wasserstoffbrücken beteiligt. Zwischen einem Wasserstoffatom der Methylgruppe und einem Phosphinatsauerstoffatom wird ebenfalls ein Abstand beobachtet, der kleiner ist als die Summe der beiden van-der-Waals-Radien. Zwei Phosphoniumkationen werden über ein $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$ -Anion verbrückt. Dabei ist ein Sauerstoffatom Akzeptor für drei, das andere für zwei Wasserstoffbrücken.

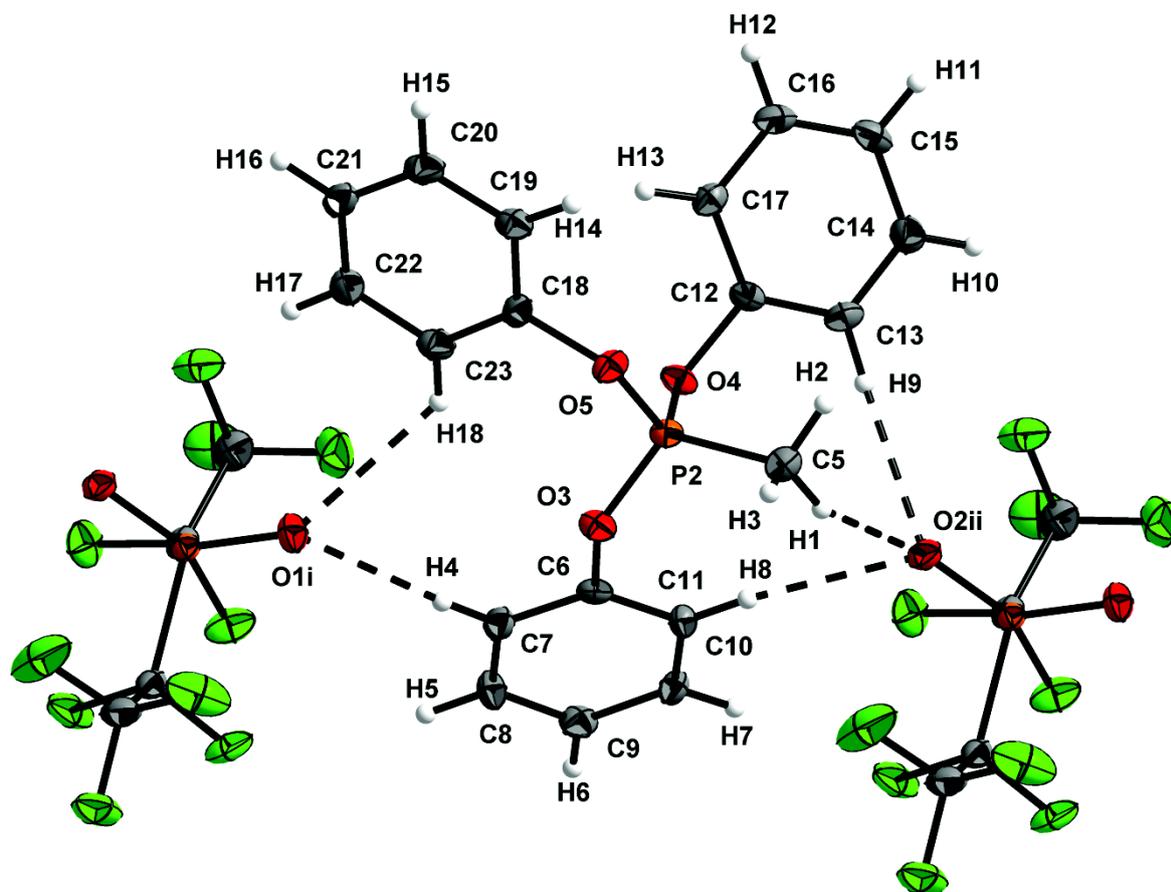


Abbildung 4.5: Koordinationssphäre des Kations in der Festkörperstruktur von $[(C_6H_5O)_3PCH_3][(C_2F_5)_2PO_2]$. Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Wasserstoffatome mit festgelegtem Radius dargestellt. Symmetriecodierung: (i): 1-x, 1-y, 1-z; (ii): -x, 1-y, 1-z.

Tabelle 4.6: Geometrische Parameter der Wasserstoffbrücken in der Festkörperstruktur von $[(C_6H_5O)_3PCH_3][(C_2F_5)_2PO_2]$.

	Abstand H-O [Å]	Abstand C-O [Å]	Winkel C-H-O [°]
C7-H4...O1 ⁱ	2,31	3,23	170,7
C23-H18...O1 ⁱ	2,59	3,19	125,0
C11-H8...O2 ⁱⁱ	2,41	3,33	169,7
C13-H9...O2 ⁱⁱ	2,50	3,36	155,6
C5-H1...O2 ⁱⁱ	2,20	3,11	158,2

Symmetriecodierung: (i): 1-x, 1-y, 1-z; (ii): -x, 1-y, 1-z.

Durch die Verbrückung in eine Dimension werden die Ionen zu polymeren Ketten in Richtung [100] verknüpft.

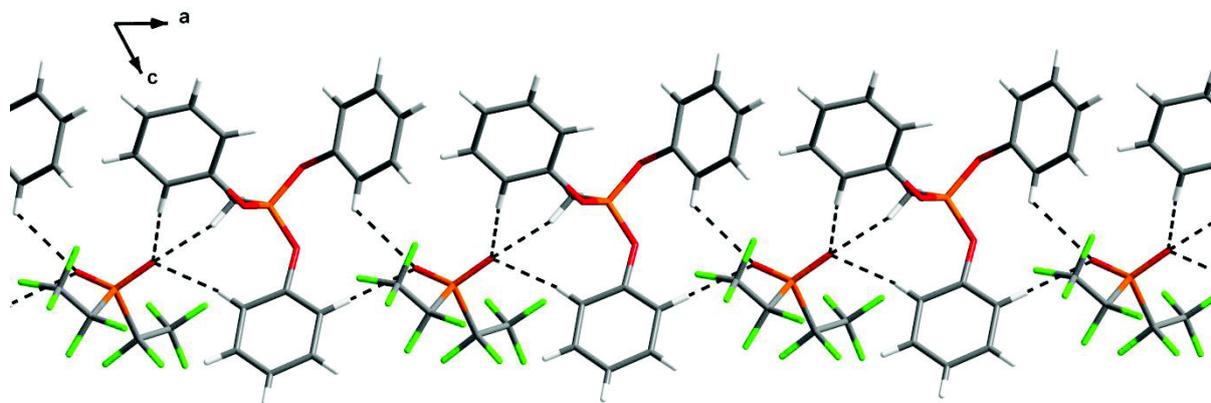


Abbildung 4.6: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von $[(C_6H_5O)_3PCH_3][(C_2F_5)_2PO_2]$.

Die Assoziation der einzelnen Ketten erfolgt über π - π -Wechselwirkungen. Ein Phenylring des Phosphoniumkations ist parallel zu einem Phenylring eines Kations einer benachbarten Kette ausgerichtet. Der Abstand der beiden Ebenen, die durch die jeweils sechs Kohlenstoffatome der Aromaten (C12 bis C17 bzw. C12ⁱⁱⁱ bis C17ⁱⁱⁱ) aufgespannt werden, beträgt 3,46 Å. Dabei sind die beiden Ringe versetzt zueinander angeordnet. Somit werden alle geometrischen Voraussetzungen erfüllt, damit die attraktiven Wechselwirkungen der π -Elektronen und des σ -Gerüsts gegenüber der gegenseitigen Abstoßung der π -Elektronen überwiegen.^[133]

Eigene Ergebnisse II

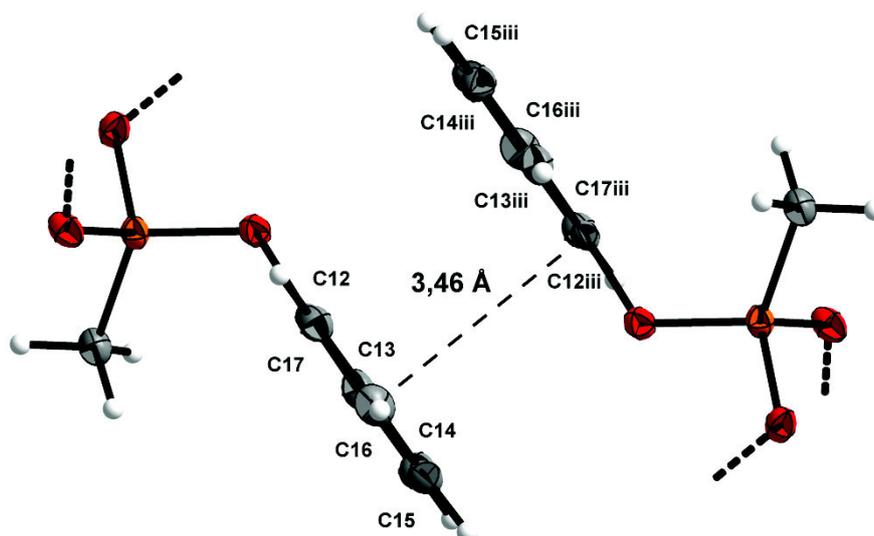


Abbildung 4.7: π - π -Wechselwirkung in der Festkörperstruktur von $[(C_6H_5O)_3PCH_3][(C_2F_5)_2PO_2]$. Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome mit festgelegtem Radius und weiterführende Bindungen gestrichelt dargestellt. Symmetriecodierung: (iii): $-x, 2-y, 1-z$.

In der Festkörperstruktur von $[(H_3C)_2N)_2CNHCH_3][(C_2F_5)_2PO_2]$ fungieren die NH-Gruppen der Guanidiniumkationen als Wasserstoffbrückendonatoren. So wird jeweils ein Sauerstoffatom der Phosphinatanionen an ein Kation gebunden.

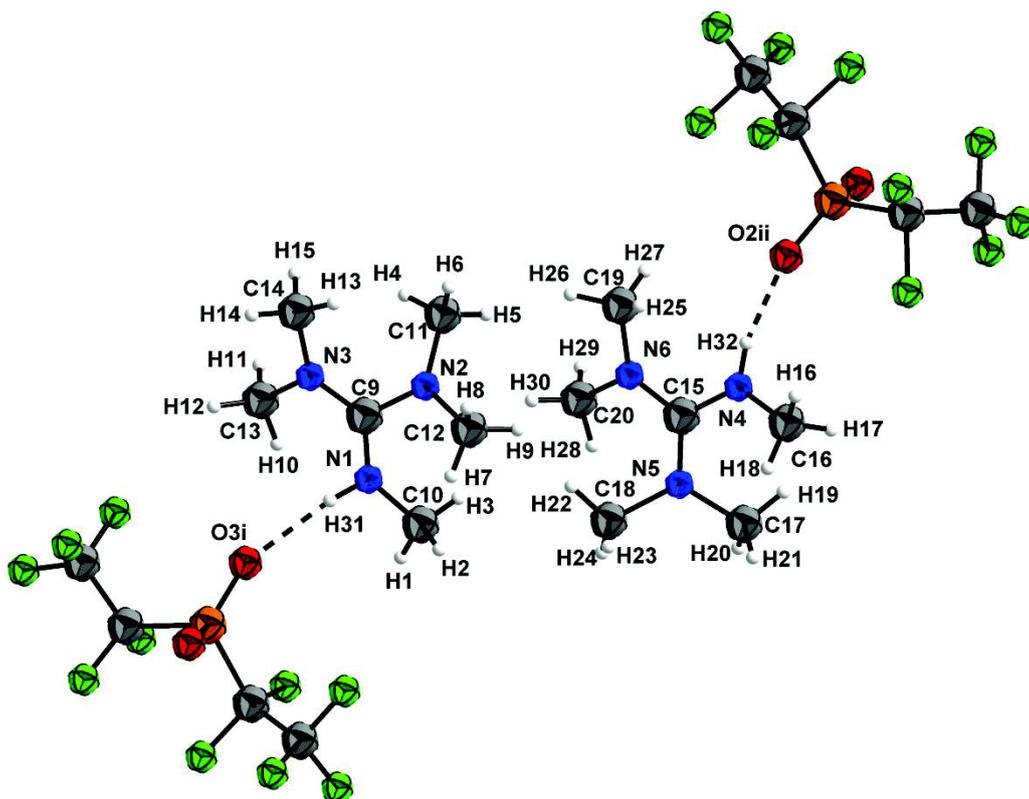


Abbildung 4.8: Koordinationssphäre der Kationen in der Festkörperstruktur von $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{CNHCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$. Symmetriecodierung: (i): $x, 1+y, z$; (ii): $x, -1+y, z$.

Tabelle 4.7: Geometrische Parameter der Wasserstoffbrücken in der Festkörperstruktur von $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{CNHCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$.

	Abstand H-O [Å]	Abstand N-O [Å]	Winkel N-H-O [°]
N1-H31...O3 ⁱ	2,03	2,87	158,5
N4-H32...O2 ⁱⁱ	1,90	2,76	165,1

Symmetriecodierung: (i): $x, 1+y, z$; (ii): $x, -1+y, z$.

Die Anionen sind nicht verbrückend und die Kationen bilden jeweils eine nicht-gegabelte Wasserstoffbrücke aus. Daher wird kein auf Wasserstoffbrücken beruhendes ein- oder mehrdimensionales Verknüpfungsmuster beobachtet.

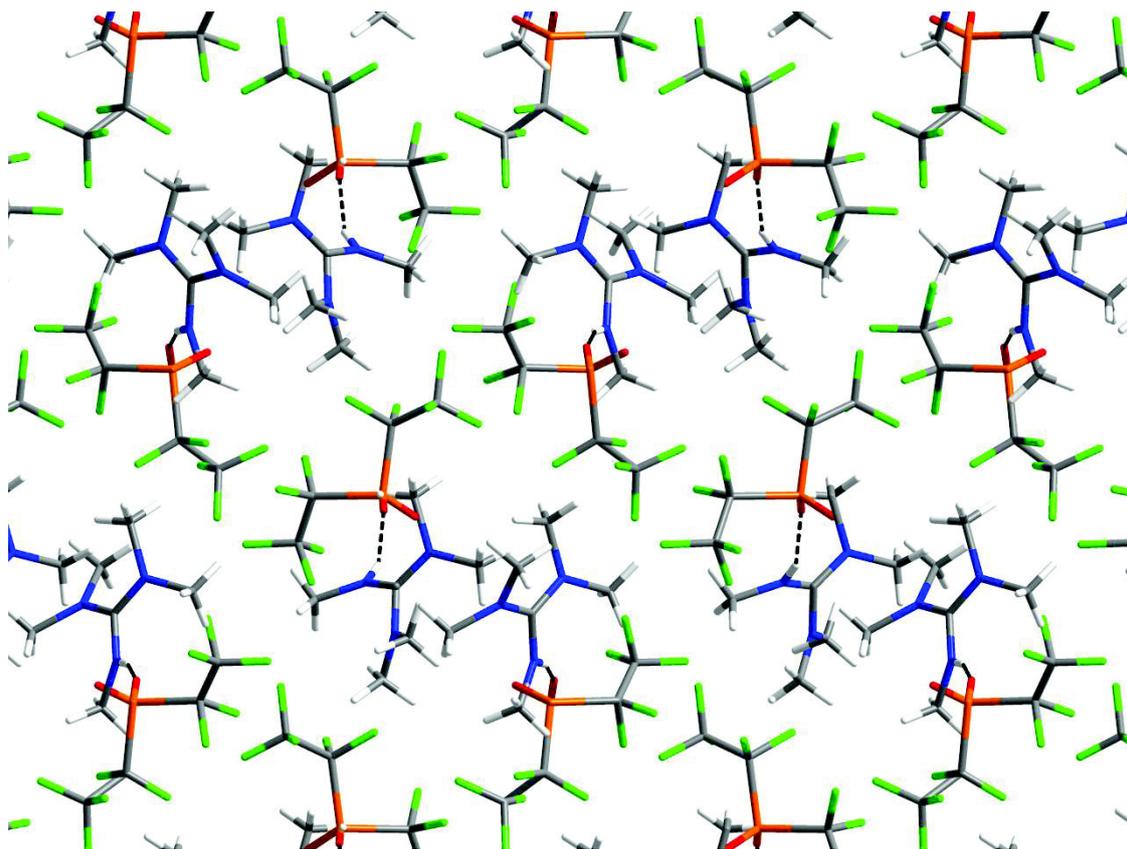


Abbildung 4.9: Packungsdiagramm von $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{CNHCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ in Blickrichtung $[010]$.

Anhand der Festkörperstrukturen von $[\text{MMIM}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ werden die verbrückenden Eigenschaften von Bis(perfluoralkyl)phosphinaten deutlich, wie sie auch für Calcium(II)-, Kupfer(II)-, Zink(II)- und Lanthanoid(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate^[129-131] beschrieben werden. Bei den Metallphosphinaten werden so, ähnlich wie bei hydratisierten Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren,^[134] eindimensionale Kettenstrukturen gebildet. Bei den Bis(pentafluorethyl)phosphinat-ILs können aufgrund von Wasserstoffbrücken mehrdimensionale Verknüpfungsmuster beobachtet werden.

Die Komplexität der jeweiligen Wasserstoffbrückensysteme lässt Rückschlüsse auf die relative Lage der Schmelzpunkte zu. In der Reihe der strukturell untersuchten ILs hat $[\text{MMIM}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ den höchsten Schmelzpunkt ($T_{\text{Smp.}} = 54 \text{ }^\circ\text{C}$) und ein komplexes dreidimensionales Verknüpfungsmuster. Bei RT ist $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ ebenfalls fest ($T_{\text{Smp.}} = 43 \text{ }^\circ\text{C}$), schmilzt aber bei einer niedrigeren Temperatur als $[\text{MMIM}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, da durch Wasserstoffbrücken keine drei-, sondern eine eindimensionale Struktur gebildet wird. Bei

$[\text{((H}_3\text{C)}_2\text{N)}_2\text{CNHCH}_3][\text{(C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, das bei RT flüssig ist, wird keine Verbrückung durch Wasserstoffbrücken beobachtet.

4.4 Viskosität

In dem Temperaturbereich, in dem ILs flüssig sind, kann ihr Fließverhalten mit dem einer Newtonschen Flüssigkeit beschrieben werden. Ihre Viskosität ist also bei konstanter Temperatur und konstantem Druck unabhängig von der Schergeschwindigkeit. Bis jetzt liegen keine Erkenntnisse vor, dass sich ILs wie Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten verhalten.^[44]

Die Viskosität eines Fluides kann als dynamische Viskosität η oder als kinematische Viskosität ν angegeben werden, wobei die kinematische Viskosität die Normierung der dynamischen Viskosität auf die Dichte ρ des Fluides ist.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (4.6)$$

Typische Werte für η von ILs liegen bei 10 bis 500 mP·s. Zum Vergleich besitzt Wasser eine dynamische Viskosität von 1 mP·s, Hexan von 0,3 mP·s und Glycerin von 1480 mP·s (alle Werte bei 20 °C).

Abbildung 4.10 zeigt die dynamischen Viskositäten von $[\text{EMIM}][\text{(C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, $[\text{EPYR}][\text{(C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ und $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{MIM}][\text{(C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ bei Temperaturen von 20 bis 80 °C.

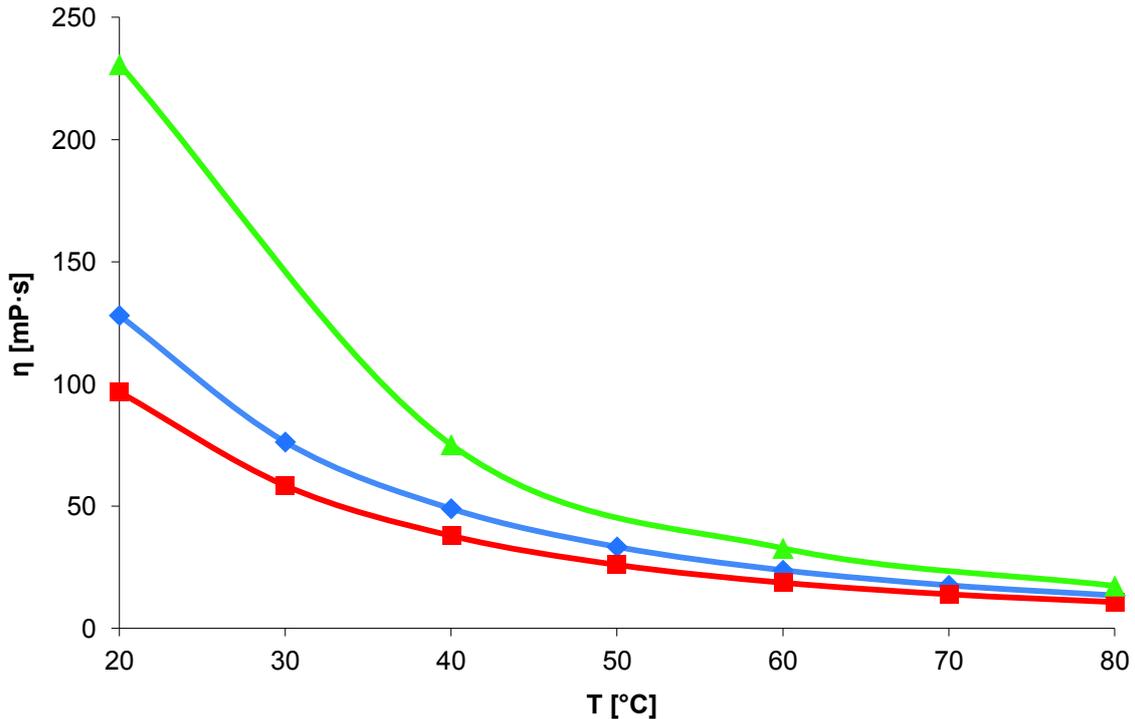


Abbildung 4.10: Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität von $[\text{EMIM}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, $[\text{EPYR}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ und $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{MIM}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$.^[135]

Die Viskosität von ILs ist im Allgemeinen stark abhängig von der Temperatur.^[136, 137] Die Viskosität der drei hier untersuchten ILs nimmt zwischen 20 und 40 °C um ca. 60 bis 70 % ab und ist bei 80 °C nahezu gleich. Die Viskosität ist nicht nur eine Funktion der Temperatur; sie wird auch maßgeblich durch die Struktur des Kations und Anions bestimmt. Bei 20 °C ist η von $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{MIM}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ nahezu doppelt so groß wie η von $[\text{EMIM}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, da die längere und stärker polare Kette die attraktiven Kräfte innerhalb der Flüssigkeit vergrößert und somit die Viskosität erhöht. Es ist bekannt, dass Pyridiniumsalze in der Regel geringfügig viskoser sind als ILs mit vergleichbaren Imidazoliumkationen.^[138] Jedoch spiegelt die Tatsache, dass über den gesamten Temperaturbereich η von $[\text{EPYR}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ etwas niedriger ist als η von $[\text{EMIM}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, diesen Trend nicht wider. Die Substitutionsmuster an den beiden Kationen sind nicht identisch. Geringe Mengen Wasser (1 %) können die Viskosität selbst von hydrophoben ILs wie $[\text{EMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ um ca. 30 % verringern.^[139] Auch organische Verbindungen (z. B. Toluol, Acetonitril, 1-Methylimidazol oder 1,2-Dimethoxyethan) erniedrigen die Viskosität von ILs, wohingegen die Anwesenheit von Halogenidionen die Viskosität signifikant erhöht.^[140] Aufgrund der gewählten Syntheseroute für ILs mit $[(\text{R}_\text{F})_2\text{PO}_2^-]$ -Anionen

kann die Kontamination mit Lösungsmitteln und Halogeniden ausgeschlossen werden.

Der Einfluss des Anions auf die Viskosität einer IL hängt zwar bis zu einem gewissen Grad von seiner Größe (und somit auch von seiner molaren Masse M) ab, entscheidender ist jedoch seine Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.^[128] Je kleiner und je weniger nukleophil ein Anion ist, desto niedriger ist die Viskosität. Anionen mit einer relativ geringen molaren Masse bzw. Größe und einer hohen Nukleophilie, wie z. B. $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ und $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$, erhöhen die Viskosität im Vergleich zu deren fluorhaltigen Analoga, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ bzw. $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$. Durch die elektronenziehenden Eigenschaften der Perfluoralkylgruppen wird die Nukleophilie und somit auch die Viskosität stark herabgesetzt. Das große Volumen und die höhere molare Masse wirken sich hier deutlich weniger stark aus.

Tabelle 4.8: Dynamische Viskositäten (η) von ILs mit $[\text{EMIM}]^+$ -Kationen bei 20 °C.

Anion	η [mP·s]	M [g·mol ⁻¹]	Referenz
$[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$	34	280,15	[128]
$[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$	35	113,02	[128]
$[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$	45	149,07	[128]
$[\text{BF}_4]^-$	67	86,80	[44]
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$	128	301,00	-
$[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$	160*	95,10	[44]
$[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$	162	59,04	[128]

* bei 25 °C

Dieser Trend ist auch bei $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$ -ILs zu erkennen. Zwar vergrößern die zwei Pentafluorethylgruppen das Volumen des Anions erheblich, jedoch wird durch die hohe Gruppenelektronegativität der C_2F_5 -Gruppen die Nukleophilie soweit herabgesetzt, dass die Viskosität geringer ist als bei „nicht-perfluorierten“ Anionen.

5. Eigene Ergebnisse III:

Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureamide, (R_F)₂P(O)NRR'

Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureamide sind strukturell eng mit den entsprechenden Phosphinsäureestern verwandt.

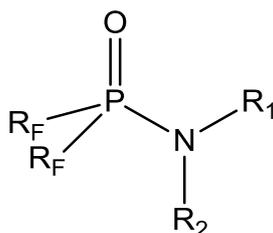
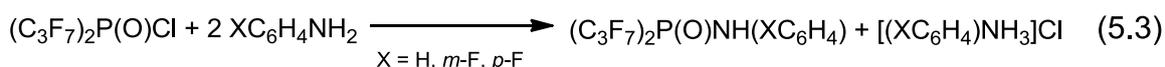


Abbildung 5.1: Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureamide.

Anstelle der Alkoxygruppe ist hier eine Aminogruppe an das zentrale Phosphoratom gebunden. Die Substituenten an dem Stickstoffatom können Wasserstoffatome und Organylreste sein. Dabei sind sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Substitutionsmuster möglich. Diese Phosphinsäureamide sind aufgrund ihrer Struktur gute Kandidaten für nichtionische grenzflächenaktive Substanzen. Die amphiphilen Eigenschaften beruhen auf der Hydrophobie der Perfluoralkylketten und der Hydrophilie der Säureamidgruppe. Grenzflächenaktive Substanzen, die einfache Alkylketten besitzen, sind hydrophob und lipophil. Tenside mit Perfluoralkylgruppen sind zwar auch hydrophob, besitzen jedoch lipophobe Eigenschaften.^[141] Die hohe Elektronegativität und Elektronendichte der Fluoratome verringern die Polarisierbarkeit und somit van-der-Waals-Wechselwirkungen.^[141] Aufgrund der größeren van-der-Waals-Radien der Fluoratome ($r_w(\text{F}) = 1,47 \text{ \AA}$, $r_w(\text{H}) = 1,20 \text{ \AA}$ ^[42]) sind der Querschnitt und die Oberfläche von Perfluororganylgruppen größer als bei den vergleichbaren Wasserstoffanalogen.^[142] Daraus resultiert eine erhöhte Hydrophobie und es wird angenommen, dass die hydrophoben Eigenschaften einer CF₂-Gruppe ungefähr das 1,5-fache einer CH₂-Gruppe betragen.^[143] Eine erhöhte Hydrophobie führt zu einer Herabsetzung der kritischen Mizellenkonzentration.^[143] Somit sind fluorierte grenzflächenaktive Substanzen effizienter als vergleichbare „nicht-fluorierte“ Verbindungen.^[144] Bei der Verwendung von

Perfluororganylverbindungen als Tenside ist zu beachten, dass diese Substanzen toxisch, persistent und bioakkumulativ sein können. Vor allem Substanzen, deren Perfluoralkylgruppen aus acht oder mehr Kohlenstoffatomen aufgebaut sind, zeigen eine starke Akkumulation in der Umwelt.^[145, 146] Daher ist der Einsatz von möglichst kurzkettigen Perfluoralkylgruppen bereits seit einiger Zeit im Fokus von Forschung und Entwicklung.

Durch die Reaktion von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurechloriden, $(R_F)_2P(O)Cl$, und Ammoniak, NH_3 , bzw. primären Aminen, RNH_2 , können die entsprechenden Wasserstoff-substituierten Amide bzw. Monoalkyl- und Monoarylamide synthetisiert werden.

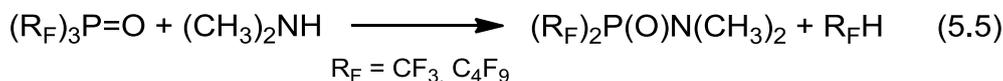


Folgende primäre Amide und Methylamide von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren können durch diese Methode zugänglich gemacht werden: $(CF_3)_2P(O)NHCH_3$,^[52] $(C_2F_5)_2P(O)NH_2$,^[53] $(C_3F_7)_2P(O)NH_2$ ^[54] und $(C_3F_7)_2P(O)NHCH_3$.^[54] Außerdem sind Arylamide der Bis(heptafluorpropyl)phosphinsäure mit unsubstituierten und Fluor-substituierten Phenylgruppen, $(C_3F_7)_2P(O)NH(C_6H_5)$, $(C_3F_7)_2P(O)NH(m-FC_6H_4)$, $(C_3F_7)_2P(O)NH(p-FC_6H_4)$, bekannt.^[55] Insbesondere die Umsetzung mit niedrig siedendem Ammoniak ($T_{Sdp.} = -33 \text{ °C}$ ^[147]) und Methylamin, CH_3NH_2 , ($T_{Sdp.} = -6 \text{ °C}$ ^[148]) erfordert niedrige Reaktionstemperaturen (-78 °C). Im Falle von leicht flüchtigem $(CF_3)_2P(O)Cl$, das bei 20 °C einen Dampfdruck von 307 mbar besitzt,^[52] ist es nötig, die Reaktion in geschlossenen Apparaturen durchzuführen.

Eine weitere Möglichkeit, $(CF_3)_2P(O)NHCH_3$ zu erhalten, wurde 1988 von Shreeve und Mitarbeitern beschrieben. Dabei wurde Methylamin, CH_3NH_2 , mit einem dreifachen Überschuss an $(CF_3)_3P=O$ bei -78 °C bis RT zu dem entsprechenden Monomethylamid umgesetzt.^[51]

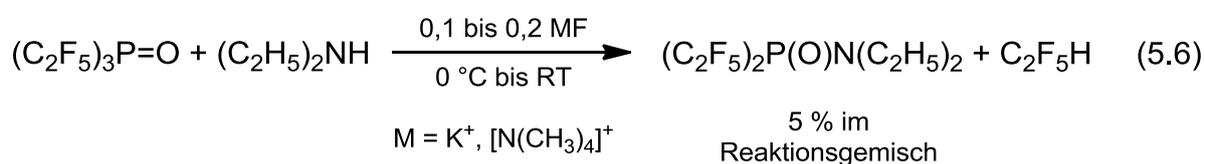


Die Dimethylamide der Bis(trifluormethyl)- und Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäure sind durch die Reaktion von $(\text{CF}_3)_3\text{P}=\text{O}$ bzw. $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{P}=\text{O}$ und Dimethylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, zugänglich.^[37, 51]



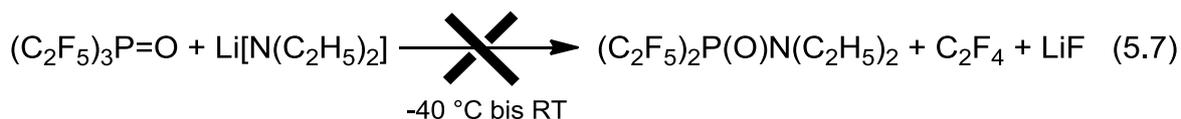
Bei dem Trifluormethylderivat ist ein geschlossenes Reaktionsgefäß notwendig, da hier ebenfalls zwei niedrig siedende Edukte ($T_{\text{Sdp.}}$ von $(\text{CF}_3)_3\text{P}=\text{O} = 32 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[37]; $T_{\text{Sdp.}}$ von $(\text{CH}_3)_2\text{NH} = 7 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[149]) eingesetzt werden. Im Falle von $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{P}=\text{O}$ konnten Shreeve und Mitarbeiter das gewünschte Amid nicht isolieren, sondern lediglich in einem Produktgemisch erhalten.

In Anlehnung an die literaturbekannte Aminolyse von $(\text{CF}_3)_3\text{P}=\text{O}$ durch Burg und Sarkis^[37] bzw. $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{P}=\text{O}$ durch Shreeve und Mitarbeiter^[51] und den Erkenntnissen über die Alkohololyse von Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden (s. Abschnitt 3.1) wird $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ in Gegenwart von Fluoriden mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ umgesetzt.

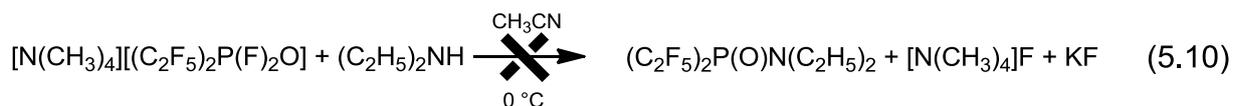
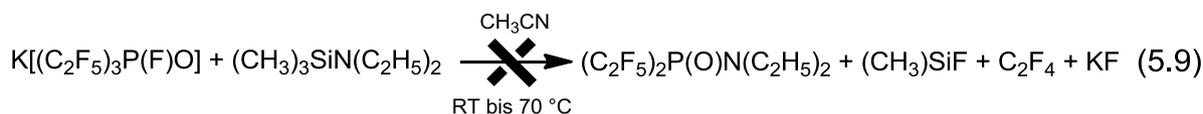
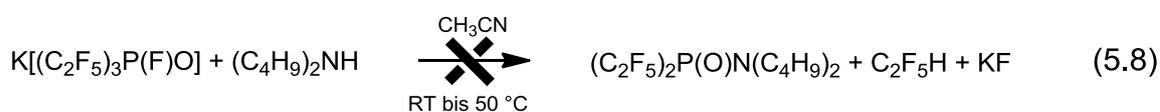


Die Umsetzung zum entsprechenden Diethylphosphinsäureamid ist zwar zu beobachten, jedoch ist bei einem 40 bis 65 %-igen Verbrauch von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ ein Produktanteil von lediglich 5 % zu detektieren. Bevorzugt werden hier das Phosphinat, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$, (20 bzw. 21 %) und das Monofluoroxophosphat, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{O}]^-$, (15 bzw. 39 %) gebildet. Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, ist es prinzipiell möglich Alkalimetallamide einzusetzen. Amidionen besitzen ein deutlich stärker nukleophiles Stickstoffatom als sekundäre Amine. Wird Lithiumdiethylamid, $\text{Li}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$, mit $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ umgesetzt, ist bei vollständigem Verbrauch von Phosphinoxid die Bildung des Phosphinsäureamides nicht zu beobachten.

Eigene Ergebnisse III



Auch wenn die positive Partialladung am Phosphorzentrum durch die Zugabe von KF oder $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ erhöht wird, sind Phosphinsäureamide trotzdem nicht zugänglich. Bei der Reaktion von Fluoroxoperfluoralkylphosphaten, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{O}]^-$ und $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{O}]^-$, und Aminen ist ebenfalls keine Umsetzung zu den gewünschten Produkten zu detektieren.



Bei den Reaktionen mit $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{O}]$ beträgt der Verbrauch bei RT bis 50 °C bzw. bis 70 °C lediglich 20 bis 29 %, wohingegen bei 0 °C bereits über die Hälfte an $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{O}]$ zu nicht weiter charakterisierbaren Verbindungen umgesetzt wird.

Da trotz der Änderungen der Elektronendichten am Phosphor- und Stickstoffatom die Knüpfung der Phosphor-Stickstoff-Bindung ausbleibt, bleibt zu vermuten, dass diese Reaktionen sterisch gehindert sind. Das Phosphoratom, das bei $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ vierfach- und bei $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{O}]^-$ und $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{O}]^-$ sogar fünffach koordiniert ist, wird durch die elektronegativen Perfluorethylgruppen und Fluoratome abgeschirmt. Zusätzlich ist der sterische Anspruch der eingesetzten Amine höher als etwa bei primären Aminen oder den bereits diskutierten Alkoholen. Dadurch wird eine räumliche Annäherung des Stickstoffnucleophils an das Phosphorzentrum verhindert. Da Lithiumdialkylamide sehr reaktive Substanzen sind, werden andere Reaktionskanäle geöffnet, die zu Nebenprodukten führen.

Wird $(R_F)_3P=O$ derivatisiert, sind Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureamide zugänglich. Durch Substitution einer Perfluoralkylgruppe durch ein Fluoratom gelangt man zu den Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurefluoride, $(R_F)_2P(O)F$. So wird die positive Partialladung am Phosphoratom erhöht und die sterische Abschirmung gegen Stickstoffnukleophile verringert. Wird das Sauerstoffatom der Phosphorylgruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt, gelangt man zu den *N*-Alkyltris(perfluoralkyl)phosphazenen, $(R_F)_3P=NR$. Diese können mit Alkoholen zu Phosphinsäureamiden umgesetzt werden.

5.1 Aminolyse von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurefluoriden, $(R_F)_2P(O)F$

Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurefluoride sind Phosphinsäuren, deren Hydroxylgruppe durch ein Fluoratom substituiert ist.

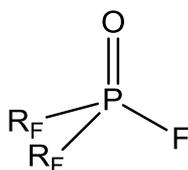
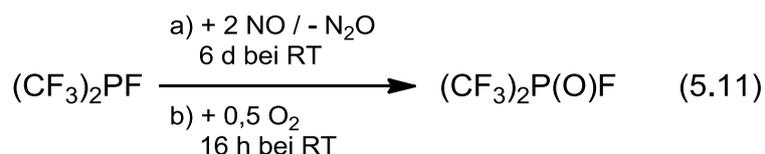


Abbildung 5.2: Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurefluoride.

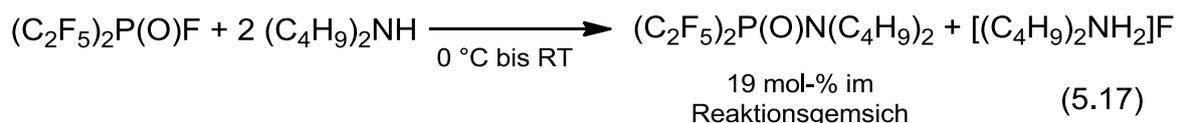
Die ersten Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurefluoride wurden durch Oxidation von Fluorbis(trifluormethyl)phosphin, $(CF_3)_2PF$, mit Stickstoffmonoxid^[150] oder Luftsauerstoff^[151] zugänglich gemacht.



Nachteilig bei der Oxidation mit Stickstoffmonoxid ist, dass der Verbrauch von $(CF_3)_2PF$ nach fast einer Woche lediglich 43 % beträgt. Wird Luftsauerstoff als Oxidationsmittel verwendet, verläuft die Reaktion zwar nahezu vollständig ab, doch

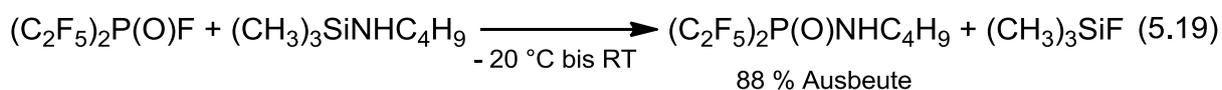
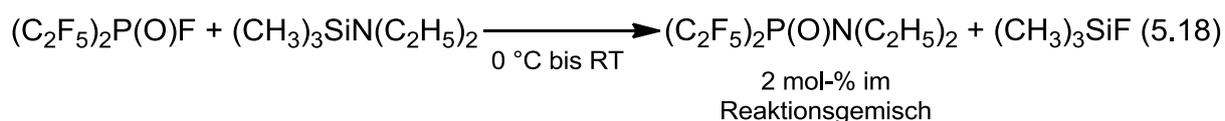
Substitutionsreaktion am postulierten Intermediat das Phosphinat gebildet wird, ist zu verstehen, warum es Hauptbestandteil des Reaktionsgemisches ist.

Um die Addition von Fluoridionen am Phosphinsäurefluorid zu verhindern, muss die Bildung von Fluorwasserstoff vermieden werden. Wird $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ mit einem Überschuss an $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ umgesetzt, können die Fluoridionen formal in Form des entsprechenden Ammoniumsalzes abgefangen werden.

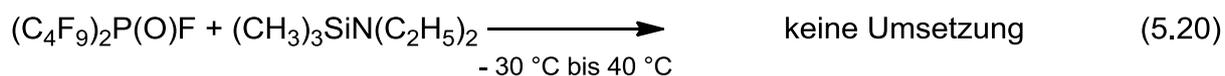


Auch bei dieser Reaktionsführung entstehen bei nahezu vollständigem Verbrauch von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ neben dem gewünschten Phosphinsäureamid $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$ (23 %), $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (18 %) und $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{O}]^-$ (37 %). Prinzipiell steigt die Löslichkeit von ionischen Fluoriden mit der Größe des Gegenkations.^[75] Im Vergleich zu Alkalimetallkationen, deren Fluoride schwerlöslich sind, ist $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2]^+$ signifikant größer und deutlich schwächer koordinierend. Somit ist verständlich, warum hier die F^- -Konzentration groß genug ist, um Konkurrenzreaktionen einzuleiten. Das Phosphat $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PF}_4]^-$ ist in diesem Reaktionssystem NMR-spektroskopisch nicht zu detektieren. Durch den Überschuss an Amin wird die intermolekulare Substitution am Intermediat gegenüber der intramolekularen bevorzugt.

Werden Amine eingesetzt, die eine Trimethylsilylgruppe am Stickstoffatom tragen, können die entstehenden Fluoridionen zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ reagieren und stehen somit für Folgereaktionen nicht mehr zur Verfügung. Dabei werden die Fluoratome nicht ionisch, sondern kovalent gebunden. Bei RT ist $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ gasförmig und kann aus dem Reaktionssystem entweichen.



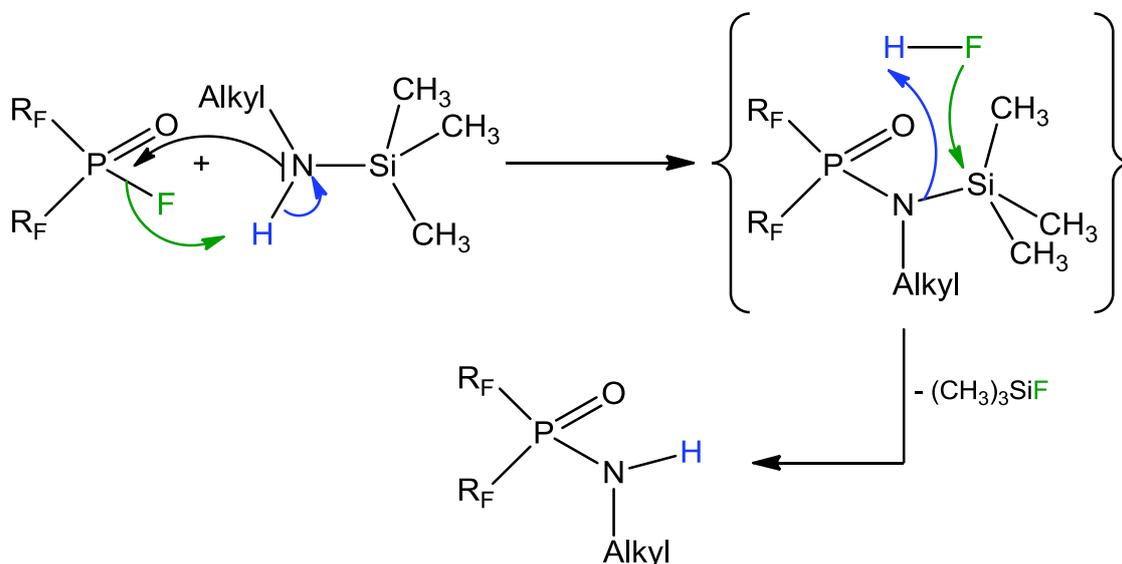
Der Reaktionsverlauf ist stark davon abhängig, ob *N*-Monoalkyl- oder *N,N*-Dialkyltrimethylsilylamine eingesetzt werden. Wird die Aminoylse des Phosphinsäurefluorides mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ durchgeführt, beträgt bei vollständigem Verbrauch von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ der Anteil des entsprechenden Säureamides im Reaktionsgemisch lediglich 2 %. Hauptbestandteile sind wiederum $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$ (51 %) und das entsprechende Aminophosphoran $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (28 %). Wird jedoch $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHC}_4\text{H}_9$ umgesetzt, wird bevorzugt das Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurebutylamid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$, gebildet, das als Reinsubstanz isoliert werden kann. Auch bei analogen Reaktionssystemen mit dem längerkettigen Säurefluorid $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ werden vergleichbare Ergebnisse beobachtet.



Auch hier reagiert das Säurefluorid mit dem *N*-Monoalkyltrimethylsilylamin nahezu quantitativ zu dem Phosphinsäureamid $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$. Bei der Reaktion mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist auch bei höheren Temperaturen kein Verbrauch von $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ zu beobachten.

Da ausschließlich bei Reaktionen mit dem sekundären Amin nahezu quantitativ die Amidbindung geknüpft wird, ist es sehr wahrscheinlich, dass das stickstoffgebundene Wasserstoffatom einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsmechanismus hat. Bei der Zugabe einer starken Brønstedtsäure wie Trifluormethansulfonsäure zu dem Reaktionssystem $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{F} / (\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ werden die Edukte weiterhin nicht verbraucht. Es ist folglich essentiell, dass der Wasserstoff am Amin gebunden ist. Es wird davon ausgegangen, dass das Fluoratom des Phosphinsäurefluorides durch die Aminogruppe substituiert wird. Der gebildete Fluorwasserstoff kann dann in einer nachgeschalteten Reaktion mit dem

postulierten Phosphinsäurealkyltrimethylsilylamid unter Freiwerden von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ zu dem Monoalkylamid abreagieren.



Die Aminolyse von Bis(perfluoroalkyl)phosphinsäurefluoriden zeigt, dass auf diesem Weg prinzipiell die entsprechenden Phosphinsäureamide zugänglich sind, jedoch wird die Reaktion durch die Anwesenheit von Fluorwasserstoff bzw. Fluoridionen gestört. Bei der Umsetzung mit trimethylsilylierten Aminen ist das Vorhandensein eines stickstoffgebundenen Wasserstoffatoms essentiell für einen positiven Reaktionsverlauf. Somit ist diese Methode vorzugsweise für die Synthese von Bis(perfluoroalkyl)phosphinsäuremonoalkylamiden geeignet.

5.2 Alkoholyse von *N*-Alkyltris(perfluoroalkyl)phosphazenen, $(\text{R}_F)_3\text{P}=\text{NR}$

N-Alkyltris(perfluoroalkyl)phosphazene können als Grimm-Isostere der Tris(perfluoroalkyl)phosphinoxide beschrieben werden.

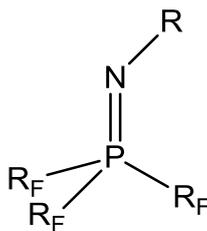


Abbildung 5.3: N-Alkyltris(perfluoroalkyl)phosphazene.

Anstelle eines Sauerstoffatoms ist ein N-R-Fragment durch eine Doppelbindung zum Stickstoffatom an das zentrale Phosphoratom gebunden.

Aminophosphazene sind sehr starke, neutrale Stickstoffbasen, deren konjugierte Kationen in Acetonitril pK_s -Werte von 42 und mehr besitzen können.^[153] Grund hierfür ist die äußerst gute Delokalisierung der positiven Ladung. Häufig werden diese Superbasen, nach einem ihrer Entdecker, als Schwesinger-Basen bezeichnet.

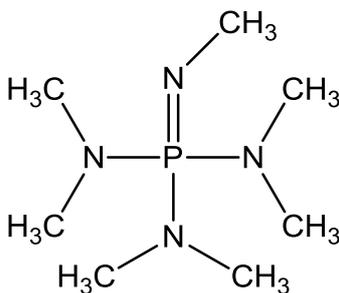


Abbildung 5.4: Struktur einer Schwesinger-Base.

Hauptanwendungsgebiet der Phosphazene ist die Synthese von Polyphosphazenen, die anorganische Polymermaterialien mit der sich wiederholenden Einheit $-RR'P=N-$ sind. In der Regel liegen die entsprechenden Phosphazene als zyklische Tri- oder Tetramere vor.^[154, 155]

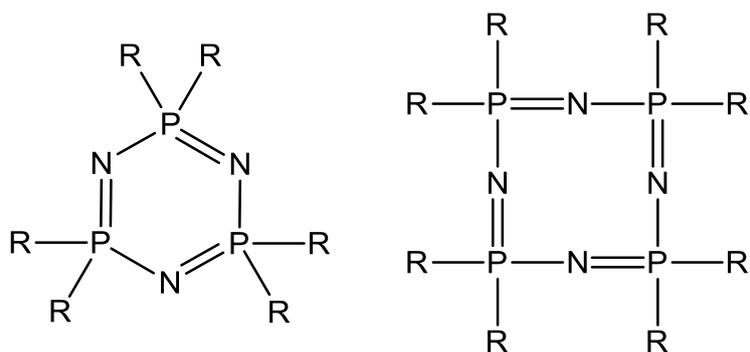


Abbildung 5.5: Cyclotri- und Cyclotetraphosphazene.

Da eine Vielzahl von fluorhaltigen Polyphosphazenen bekannt ist und der Fokus dieser Arbeit nicht auf polymeren, sondern auf molekularen Strukturen liegt, sei an dieser Stelle auf einen entsprechenden Übersichtsartikel verwiesen.^[156] Die wichtigsten Vertreter sind neben Polyphosphazenen, bei denen Fluoratome direkt an das Phosphoratom gebunden sind,^[157] Polymere, die Trifluormethyl- oder fluorhaltige Alkoxygruppen besitzen.^[158, 159]

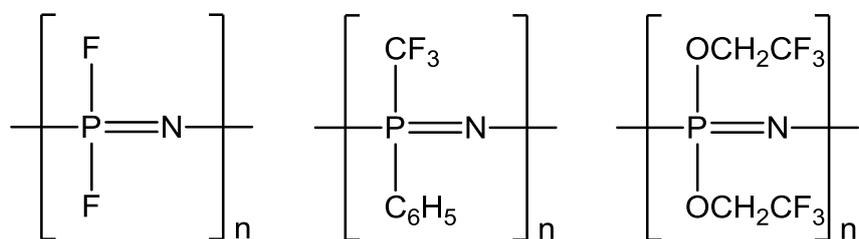
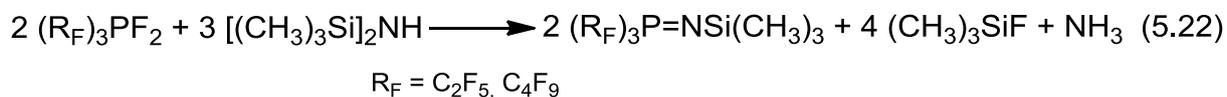


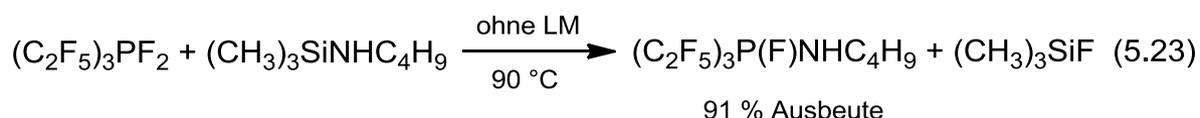
Abbildung 5.6: Beispiele für fluorhaltige Polyphosphazene.

Die bis jetzt literaturbekannten Monophosphazene, an deren Phosphoratom drei perfluorierte Alkylgruppen gebunden sind, tragen am Stickstoffatom eine Trimethylsilylgruppe. Diese Tris(perfluoralkyl)-*N*-trimethylsilylphosphazene, $(R_F)_3P=NSi(CH_3)_3$, können durch Umsetzung von Difluortris(perfluoralkyl)phosphoranen mit Hexamethyldisilazan, $[(CH_3)_3Si]_2NH$, zugänglich gemacht werden.^[160]

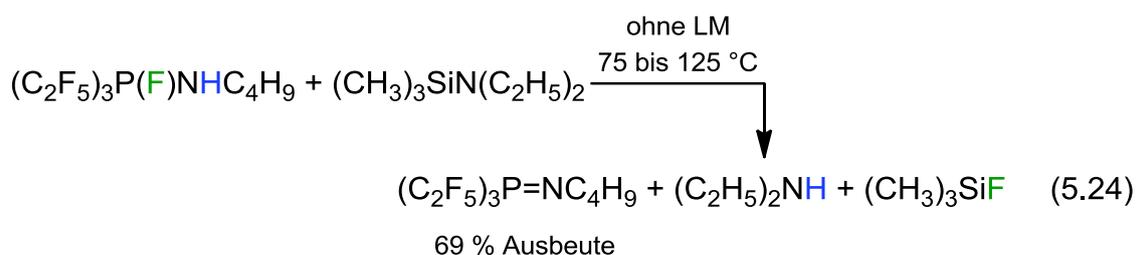


Eigene Ergebnisse III

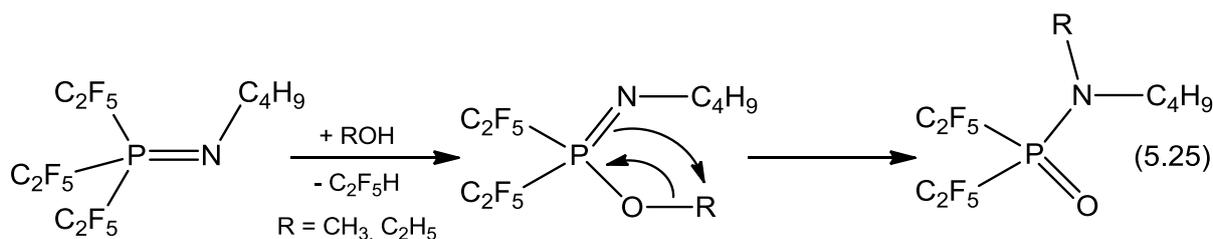
Durch die im Folgenden beschriebene Methode ist es nun möglich, in einer zweistufigen Reaktion *N*-Alkyltris(perfluoralkyl)phosphazene herzustellen. Im ersten Reaktionsschritt wird mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHC}_4\text{H}_9$ ein phosphorgebundenes Fluoratom in $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ durch eine Butylaminogruppe substituiert. Auf diese Weise wird das Aminophosphoran $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{NHC}_4\text{H}_9$ gebildet.



Das zweite Fluoratom und das stickstoffgebundene Wasserstoffatom werden im folgenden Schritt durch $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Form von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ eliminiert.



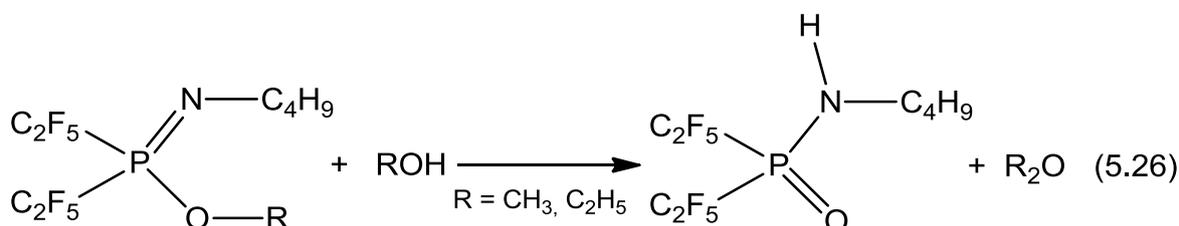
Die Alkoholysen von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$ und $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ verlaufen zunächst analog. Eine C_2F_5 -Gruppe wird durch eine Alkoxyfunktion substituiert, wobei $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ gebildet wird. Im Falle von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$ entsteht zunächst ein Alkoxy-*N*-butylbis(pentafluorethyl)phosphazen, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{RO})\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$, dessen P-O-R-Gruppe wie die Alkoxygruppe der entsprechenden Phosphinsäureester alkylierende Eigenschaften besitzt; der Rest R kann auf ein nukleophiles Zentrum übertragen werden.



Da die entsprechenden Phosphinsäuredialkylamide gebildet werden, muss diese Alkylierung intramolekular am Stickstoffatom und unter Bildung der Phosphorylgruppe erfolgen. Intramolekulare Alkylierung kann auch für die Phosphinsäureester nicht ausgeschlossen werden, jedoch sind dann Alkylierungsmittel und Produkt der Alkylierung nicht unterscheidbar.

An dieser Stelle wird wiederum die unterschiedliche Kinetik von Methylierung und Ethylierung deutlich. Wird $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$ mit Ethanol umgesetzt, so sind im Reaktionsgemisch nach 2,5 h bei 40 °C und 8,5 h bei 60 °C 33 % $(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$ im ^{31}P -NMR-Spektrum zu detektieren. Bei der Umsetzung mit Methanol ist nach 3 h bei 60 °C, bei vergleichbaren Phosphazen- und Phosphinsäureamidanteilen, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{CH}_3\text{O})\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$ lediglich in Spuren (< 1 %) zu beobachten. Da das Methoxyphosphazen ein stärkeres Alkylierungsmittel ist als das Ethoxyderivat, wird es auch schneller verbraucht.

In diesem Reaktionssystem werden nicht nur die unsymmetrischen Dialkylamide gebildet, sondern auch Amide, deren Stickstoffatome mit einer Alkylgruppe und einem Wasserstoffatom substituiert sind. Daher kann davon ausgegangen werden, dass hier auch intermolekulare Alkylierung stattfindet.



Das Alkoxyphosphazen ist stark genug, um den Alkohol am partiell negativ geladenen Sauerstoffatom zum entsprechenden Dialkylether zu alkylieren. Dabei wird das freiwerdende Proton unter Bildung des Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurebutylamides, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$, durch das basische Stickstoffatom abgefangen.

Im Detail ist der Reaktionsverlauf der Alkoholyse von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$ stark abhängig vom verwendeten Alkohol. Bei der Ethanolyse werden vorzugsweise die beiden Phosphinsäureamide $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$ und $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$ sowie $(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$ gebildet. Bei der Reaktion mit Methanol ist das Methoxyphosphazen wegen des höheren Alkylierungspotentials nur in geringen

Konzentrationen vorhanden. Vorzugsweise entsteht neben $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)$ und $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$ Trimethylphosphat, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$. Das Trimethylphosphat wird durch vollständige Methoxylierung am Phosphoratom durch CH_3OH gebildet. Wird das Phosphazen mit dem stärker sauren Alkohol $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ umgesetzt, wird die Protonenkonzentration im Reaktionsgemisch erhöht. Dadurch wird die Abspaltung der C_2F_5 -Gruppen in Form von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ begünstigt. Weder die Bildung der Mono- und Dialkylamide, noch die des Alkoxyphosphazens sind zu beobachten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist eine Vielzahl von Signalen zu detektieren, die zwar nicht eindeutig zuzuordnen sind, aber Hinweise auf die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches geben. Zum einen ist die chemische Verschiebung der Signale bei -170 bis -150 ppm charakteristisch für anionische Fluorpentafluorethylphosphorverbindungen der allgemeinen Formel $[(\text{C}_2\text{F}_5)_n\text{PF}_{6-n}]^-$. Zum anderen zeigen die Kopplungsmuster der Signale bei -10 bis 30 ppm eindeutig, dass bei diesen Spezies keine Perfluoralkylgruppen mehr an das Phosphoratom gebunden sind.

Die Alkoholyse von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$ gibt einen Einblick in die Reaktivität der Tris(perfluoralkyl)phosphazene und ermöglicht einen Zugang zu den Monoalkyl- und Dialkylamiden der Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure. Die Bildung von Alkoxybis(perfluoralkyl)phosphazenen lässt Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu. Anhand dieser Substanzklasse werden wie bei den Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureestern die alkylierenden Eigenschaften der phosphorgebundenen Alkoxygruppe deutlich.

5.3 Vergleich der Reaktivität von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ und $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ bzw. $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$ und $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$ gegenüber Nukleophilen

Die Reaktivität von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurefluoriden und -amiden gegenüber Nukleophilen hängt genauso wie die von Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden (s. Abschnitt 3.2) stark von der Kettenlänge der Perfluoralkylsubstituenten ab. Das Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurefluorid wird bei der Reaktion mit dem Amin $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bei 0 °C bis RT vollständig verbraucht. Bei der analogen Reaktion

mit $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ ist bei Temperaturen bis $40\text{ }^\circ\text{C}$ kein Verbrauch der Edukte festzustellen. Der höhere räumliche Anspruch der C_4F_9 -Gruppen wird deutlich, wenn man die durch DFT-Berechnungen optimierten Geometrien von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ und $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ vergleicht.

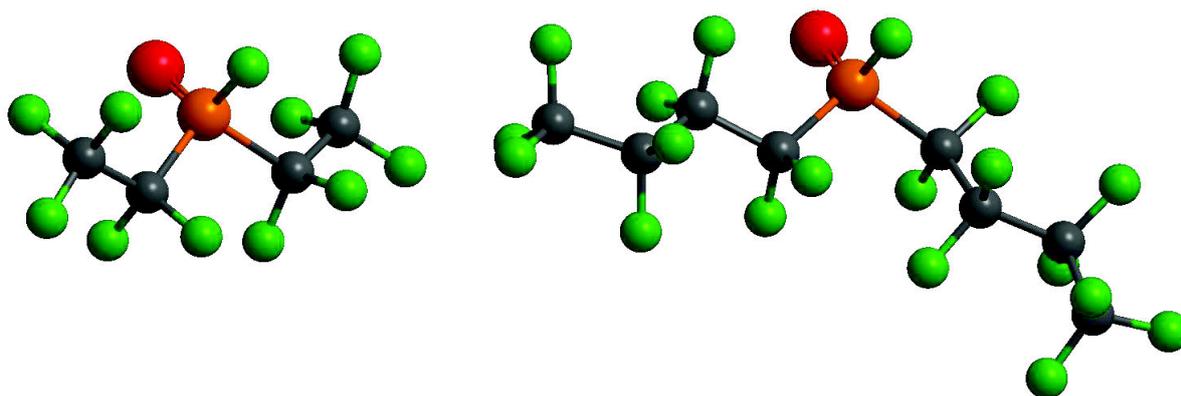


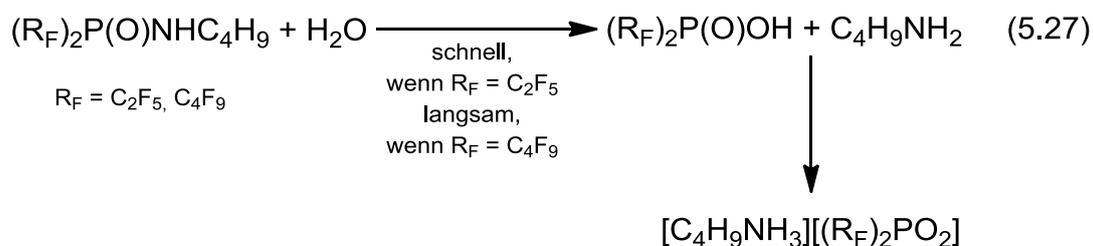
Abbildung 5.7: Optimierte Geometrie (B3LYP/6-311G(2d,p), Gaussian03) von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ (links) und $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ (rechts).

Der berechnete Abstand vom Phosphor- zum Kohlenstoffatom der terminalen CF_3 -Gruppe beträgt für $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ $2,90\text{ \AA}$ und für $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ $5,54\text{ \AA}$. Der Kohlenstoff-Phosphor-Kohlenstoff-Winkel wird durch Austausch der C_2F_5 -Gruppen mit C_4F_9 -Ketten geweitet; andere charakteristische Winkel hingegen bleiben nahezu konstant. Die C_4F_9 -Ketten bieten viel mehr Möglichkeiten zu Konformationsänderung als die C_2F_5 -Gruppen. Somit wird die Abschirmung des Phosphoratoms gegenüber Nucleophilen durch die partiell negative geladenen Perfluoralkylketten effizienter.

Tabelle 5.1: Ausgewählte Winkel, die mittels Geometrieoptimierung (B3LYP/6-311G(2d,p), Gaussian03) erhalten werden.

$(\text{R}_\text{F})_2\text{P}(\text{O})\text{F}$	$\angle (\text{C-P-C})$	$\angle (\text{O-P-F})$
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$	$103,4^\circ$	$117,4^\circ$
$(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$	$108,0^\circ$	$117,4^\circ$

Die Stabilität von $(C_2F_5)_2P(O)NHC_4H_9$ und $(C_4F_9)_2P(O)NHC_4H_9$ gegenüber dem Nukleophil Wasser spiegelt ebenfalls diesen Trend wider. Bei der Hydrolyse der Phosphinsäureamide wird die NHC_4H_9 -Gruppe durch eine Hydroxylfunktion substituiert. Dadurch entsteht die entsprechende Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure, die das gebildete primäre Amin protoniert.^[161]



Aufgrund der besseren Abschirmung des Phosphorzentrums durch die längeren Perfluoralkylketten ist die Hydrolyse von $(C_4F_9)_2P(O)NHC_4H_9$ langsamer als die von $(C_2F_5)_2P(O)NHC_4H_9$. Das Pentafluorethylderivat ist unter Argon nicht lagerstabil und wird an Luft innerhalb weniger Minuten vollständig hydrolysiert. Im Vergleich dazu zerfällt $(C_4F_9)_2P(O)NHC_4H_9$ in Gegenwart von Wasser deutlich langsamer.

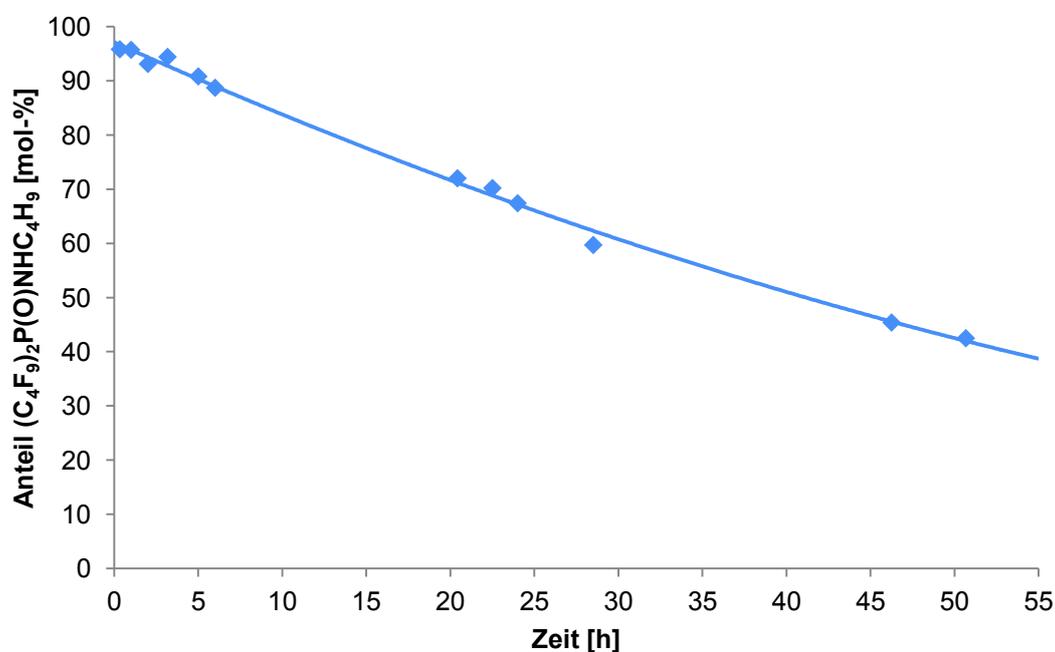


Abbildung 5.8: Zeitaufgelöster Anteil von $(C_4F_9)_2P(O)NHC_4H_9$ gelöst in CD_3OD mit $20 \mu l H_2O$ auf Grundlage des ^{31}P -NMR-Spektrums.

Wird $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$ in Methanol- d_4 gelöst und wird Wasser zugegeben, wird das Säureamid langsam, aber kontinuierlich hydrolysiert. Dabei ist die Bildung von $[(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{PO}_2]^-$ zu detektieren. Nach 6 h ist außerdem das entsprechende Phosphonat und nach ca. 29 h sind weitere, nicht näher charakterisierbare Phosphorspezies zu beobachten. Nach ungefähr 40 h ist die Hälfte des Phosphinsäureamides hydrolysiert.

5.4 Charakterisierung von *N*-Butylaminofluor-tris(pentafluorethyl)phosphoran, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{NHC}_4\text{H}_9$, und *N*-Butyltris(pentafluorethyl)phosphazen, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$, durch NMR- und Schwingungsspektroskopie

Das Aminophosphoran $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{NHC}_4\text{H}_9$ und das Phosphazen $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$ können sowohl NMR- als auch schwingungsspektroskopisch eindeutig charakterisiert werden. Für das fünffach koordinierte $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{NHC}_4\text{H}_9$ werden im ^{19}F -NMR-Spektrum fünf Signale beobachtet. Das Signal für das phosphorgebundene Fluoratom ist im Vergleich zu den übrigen Signalen zu höheren Frequenzen verschoben ($\delta = -30,5$ ppm). Aufgrund der 1J -Kopplung zu dem Phosphoratom wird es in ein Dublett mit einem Linienabstand von 787,7 Hz aufgespalten. Erwartungsgemäß sind weitere Kopplungen anhand der komplexen Signalstruktur erkennbar, entsprechende Kopplungskonstanten jedoch nicht bestimmbar. Für die Pentafluorethylgruppen werden vier Signale mit relativen Intensitäten von 6 : 4 : 3 : 2 beobachtet, weil zwei der drei C_2F_5 -Gruppen äquivalente Positionen der trigonalen Bipyramide besetzen. Es ist bekannt, dass bei trigonal-bipyramidal koordinierten Phosphorverbindungen die axialen Positionen von stark elektronegativen Substituenten bevorzugt werden.^[162] Somit besetzen das Fluoratom und eine C_2F_5 -Gruppe die axialen Positionen. Auf den äquatorialen Positionen befinden sich zwei C_2F_5 -Gruppen und die NHC_4H_9 -Gruppe.

Eigene Ergebnisse III

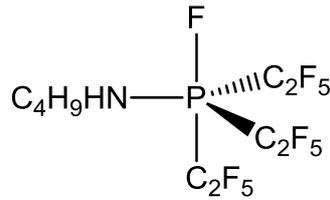


Abbildung 5.9: Struktur von *N*-Butylaminofluortris(pentafluorethyl)phosphoran, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{NHC}_4\text{H}_9$.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird für $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{NHC}_4\text{H}_9$ ein Signal beobachtet ($\delta = -61,1$ ppm), das aufgrund der Kopplung zu dem Fluorsubstituenten zu einem Dublett aufgespalten ist ($^1J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 788,0$ Hz). Die zu erwartende Septettaufspaltung ist erkennbar, jedoch ist eine Bestimmung von Kopplungskonstanten nicht möglich.

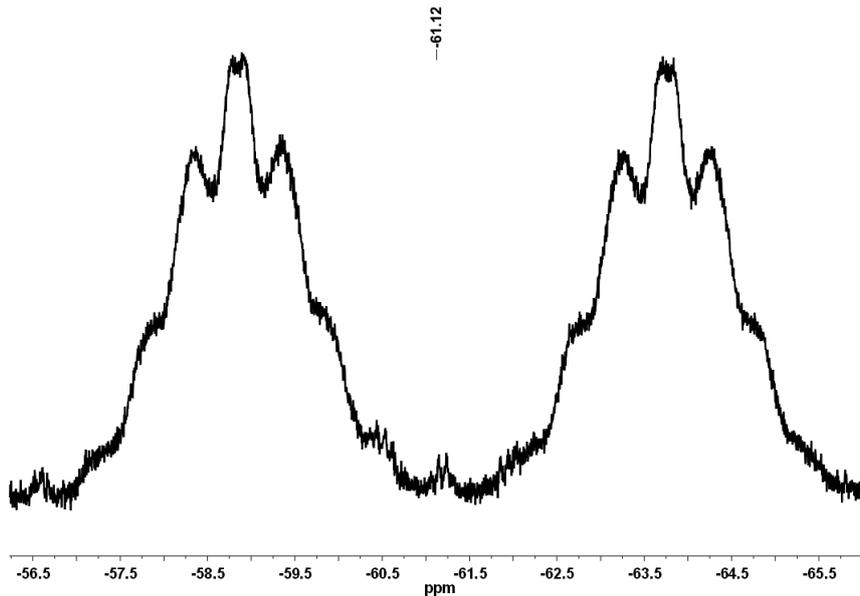


Abbildung 5.10: ^{31}P -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{NHC}_4\text{H}_9$.

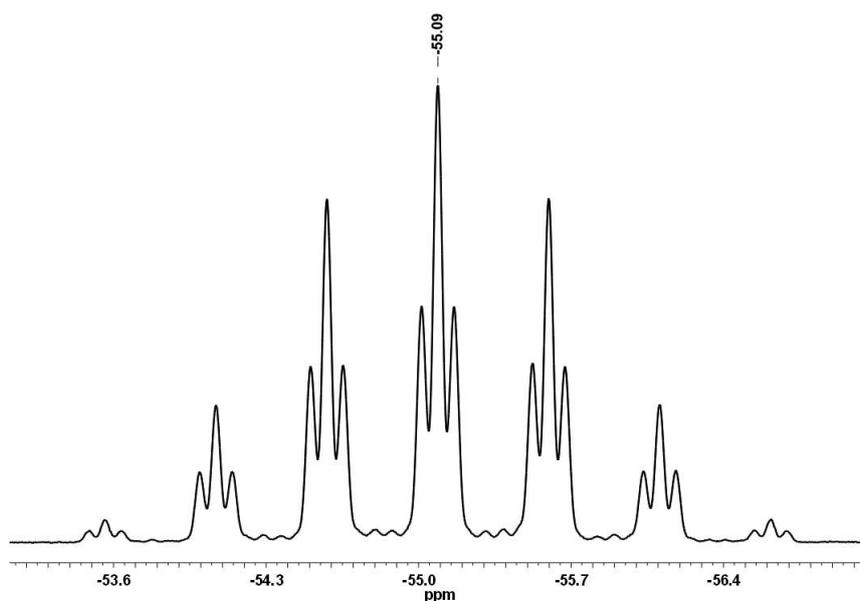


Abbildung 5.11: ^{31}P -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$.

Das Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$ ist im Vergleich zum Aminophosphan zu höheren Frequenzen verschoben ($\delta = -55,1$ ppm), weil durch die Doppelbindung das Phosphorzentrum stärker entschirmt wird. Durch die Kopplung zu den sechs Fluoratomen der drei CF_2 -Einheiten und zu den zwei Wasserstoffatomen der stickstoffgebundenen Methylengruppe wird das Signal in ein Septett von Triplets aufgespalten ($^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 82,3$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12,0$ Hz). Für die drei äquivalenten C_2F_5 -Gruppen werden erwartungsgemäß zwei Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet. Bei dem Signal für die Fluoratome der Perfluormethylengruppen ($\delta = -119,4$ ppm) kann ebenfalls die Fluor-Phosphor-Kopplung aufgelöst werden ($^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 82,7$ Hz).

Schwingungsspektroskopisch sind sich das Aminophosphan und das Phosphazen ähnlich. Für $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{NHC}_4\text{H}_9$ werden durch das Wasserstoff- und Fluoratom zusätzliche Schwingungsmoden erzeugt. Besonders signifikant sind die FPN-Wippschwingung bei ca. 560 cm^{-1} und die N-H-Valenzschwingung im Bereich von 3460 cm^{-1} .

Tabelle 5.2: Ausgewählte IR- und Ramanbanden von $(C_2F_5)_3P(F)NHC_4H_9$ [cm^{-1}].

IR	Raman	berechnet *	Zuordnung
560	561	563	$\delta_w(FPN)$
3462	3456	3582	$\nu(N-H)$

* B3LYP/6-311G(2d,p), Gaussian03.

Die große Differenz zwischen den experimentellen und den durch DFT-Berechnungen ermittelten Energien für die N-H-Valenzschwingung ist der Tatsache geschuldet, dass sich die Berechnungen auf ein isoliertes Molekül in der Gasphase beziehen. In der kondensierten Phase ist die NH-Gruppe als typischer Wasserstoffbrückendonator an sekundären Wechselwirkungen beteiligt. Dadurch wird die Stickstoff-Wasserstoff-Bindung gedehnt und die Anregungsenergie verringert.

5.5 Charakterisierung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurealkylamiden durch NMR-Spektroskopie

Die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -Kerne in den Phosphinsäurealkylamiden $(C_2F_5)_2P(O)NHC_4H_9$, $(C_2F_5)_2P(O)N(CH_3)(C_4H_9)$ und $(C_2F_5)_2P(O)N(C_2H_5)(C_4H_9)$ betragen in den ^{31}P -NMR-Spektren 11,3, 10,7 bzw. 11,7 ppm. Das Signal für das Nonafluorbutylderivat $(C_4F_9)_2P(O)NHC_4H_9$ ist zu höheren Frequenzen verschoben ($\delta = 13,8$ ppm). Alle Signale werden zu einem Quintett aufgespalten, da das Phosphoratom mit den Fluoratomen der beiden CF_2 -Gruppen koppelt. Für die Dialkylamide $(C_2F_5)_2P(O)N(CH_3)(C_4H_9)$ und $(C_2F_5)_2P(O)N(C_2H_5)(C_4H_9)$ werden kleinere Kopplungskonstanten bestimmt ($^2J(^{19}F-^{31}P) = 75,9$ bzw. $76,2$ Hz) als für das Monoalkylamid $(C_2F_5)_2P(O)NHC_4H_9$ ($^2J(^{19}F-^{31}P) = 80,0$ bis $80,6$ Hz). Das mit C_4F_9 -Gruppen substituierte Phosphinsäureamid liefert die größte Kopplungskonstante ($^2J(^{19}F-^{31}P) = 83,0$ Hz). Infolge der Kopplung zu den Wasserstoffatomen der Alkylgruppen werden Spinsysteme höherer Ordnung beobachtet. Bei $(C_2F_5)_2P(O)N(CH_3)(C_4H_9)$ sind die Wasserstoffatome des Methylsubstituenten und

die der CH₂-Gruppe der Butylkette chemisch und magnetisch recht ähnlich. Daher werden die Signale des Quintetts zu Triplets von Quartetts aufgespalten. Diese überlagern sich aufgrund der ähnlichen Kopplungskonstanten und erscheinen als Sextetts. Für Monoalkylamide wird aufgrund der Kopplung zu dem stickstoffgebundenen Wasserstoffatom eine komplexere Signalaufspaltung beobachtet.

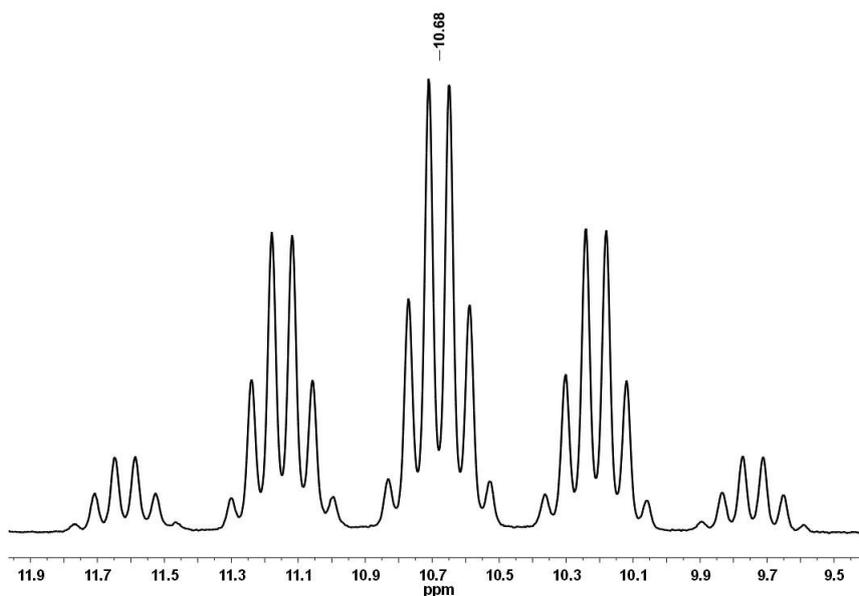


Abbildung 5.12: ³¹P-NMR-Spektrum von (C₂F₅)₂P(O)N(CH₃)(C₄H₉).

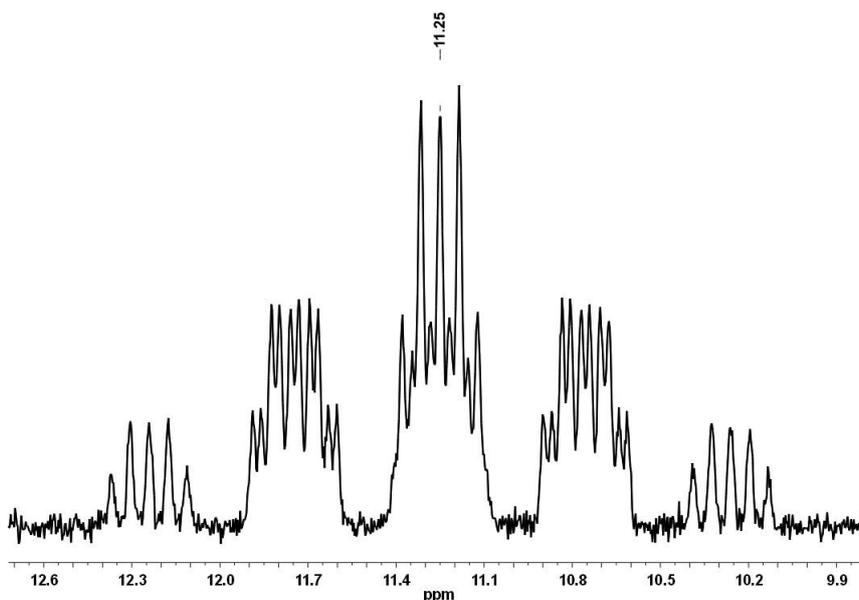


Abbildung 5.13: ³¹P-NMR-Spektrum von (C₂F₅)₂P(O)NHC₄H₉.

Signifikante Unterschiede zwischen Mono- und Dialkylamiden sind ebenfalls in den ^{19}F -NMR-Spektren zu erkennen. Im Fall der Monoalkylamide wird für die phosphorgebundenen CF_2 -Gruppen eine Signalstruktur für ein $\text{AA}'\text{X}$ -Spinsystem beobachtet, die vergleichbar mit der von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureestern ist (s. Abschnitt 3.5). Im Gegensatz dazu spaltet das CF_2 -Signal bei Dialkylamiden zu einem Dublett ($^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) \approx 76 \text{ Hz}$) mit einer Halbwertsbreite von ca. 5 Hz auf. Die $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$ -Kopplung zu den Fluoratomen der CF_3 -Gruppe kann nicht aufgelöst werden. Die Perfluoralkylgruppen der Dialkylamide sind innerhalb der NMR-Zeitskala chemisch und magnetisch äquivalent, wohingegen die perfluorierten Substituenten der Monoalkylamide dies nicht sind. Dies wird ebenfalls durch die Signalstruktur für die CF_3 -Gruppen bestätigt. Für $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)$ wird ein breites Singulett beobachtet ($\Delta\nu_{1/2} = 3 \text{ Hz}$), für $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$ ein Multipllett, das aufgrund von Signalüberlagerung chemisch und magnetisch ähnlicher Spezies entsteht.

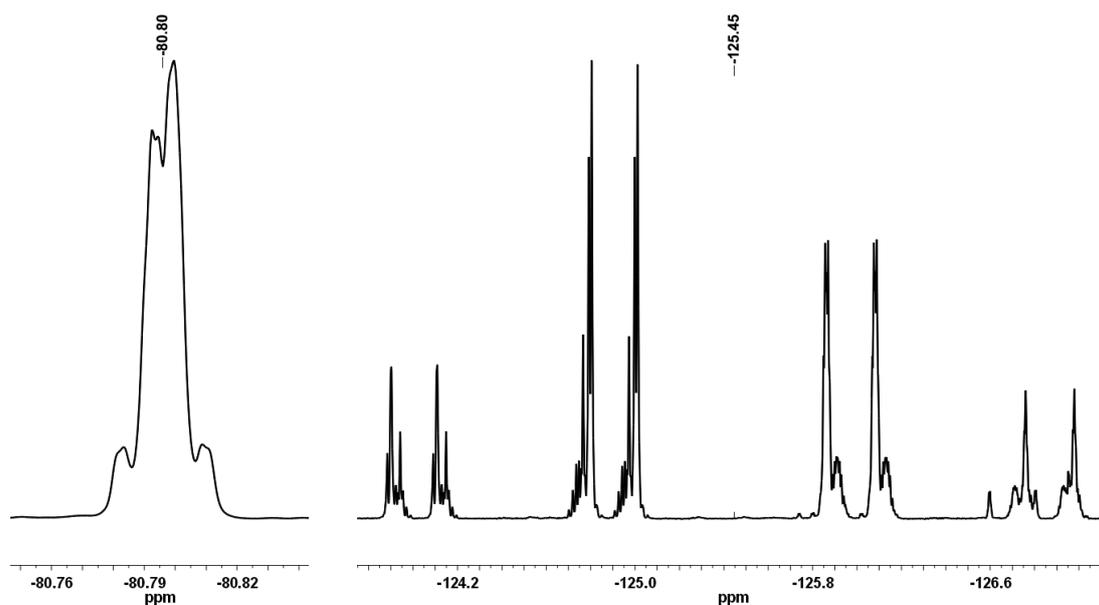


Abbildung 5.14: ^{19}F -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$ (links: CF_3 -Bereich; rechts: CF_2 -Bereich).

Eigene Ergebnisse III

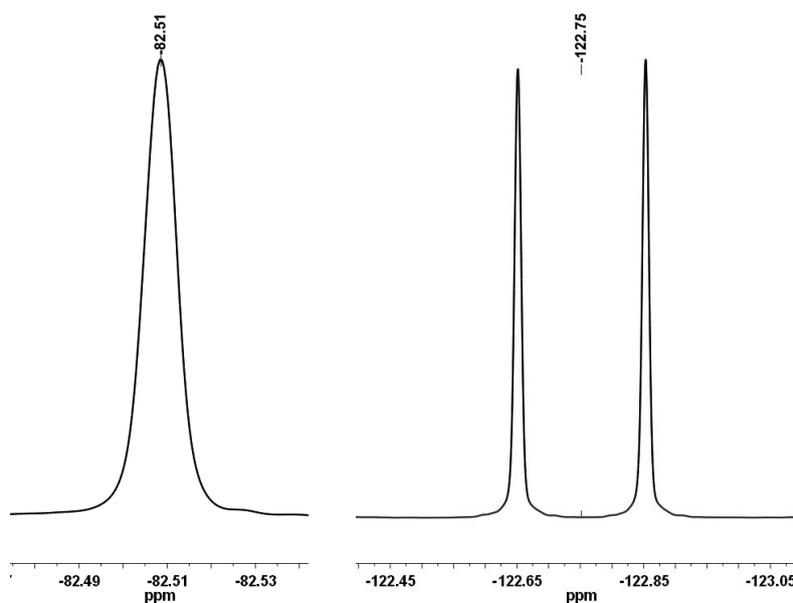


Abbildung 5.15: ¹⁹F-NMR-Spektrum von (C₂F₅)₂P(O)N(CH₃)(C₄H₉) (links: CF₃-Bereich; rechts: CF₂-Bereich).

Folglich besitzen die Perfluoralkylsubstituenten der Dialkylamide bei 25 °C mehr Möglichkeiten zur Konformationsänderung als die der Monoalkylamide. Die NH-Gruppe ermöglicht die Ausbildung zusätzlicher sekundärer Wechselwirkungen, durch die vermutlich die Flexibilität der Perfluoralkylketten eingeschränkt wird. Die Funktion der NH-Gruppe als Wasserstoffbrückendonator ist bei der Betrachtung der N-H-Valenzschwingung erkennbar. Die für (C₄F₉)₂P(O)NHC₄H₉ experimentell beobachteten N-H-Schwingungsbanden (IR: 3203 cm⁻¹; Raman: 3223 cm⁻¹) sind im Vergleich zu der berechneten Bande (3590 cm⁻¹ (B3LYP/6-311G(2d,p), Gaussian03)) deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Arbeiten werden, wenn nicht anders angegeben, in Glasgeräten unter Argonatmosphäre (Ar 5.0) durchgeführt. Chemikalien werden über gängige Chemikalienanbieter (Sigma-Aldrich, Merck, Fluka, Riedel-de Haën, etc.) bezogen oder gehören zum Inventar des Institutes. Sofern die Reinigung der Chemikalien nicht im Kapitel 6.3 beschrieben ist, werden diese ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. In der Regel werden trockene flüssige Chemikalien über Molsieb (3 oder 4 Å) und feuchtigkeitsempfindliche feste Substanzen in einer Inertgasbox, die mit Argon betrieben wird, gelagert. Als Medium für Kühlbäder werden Eiswasser (ca. 0 °C), Aceton-Trockeneis-Mischungen (bis ca. -80 °C) und flüssiger Stickstoff (ca. -196 °C) verwendet; für Heißbäder wird in der Regel Silikonöl genutzt. Bei allen Arbeiten wird so weit möglich auf den Einsatz von Schliff fett verzichtet. Stattdessen werden PTFE-O-Ringe oder Young- bzw. Normag-Hahn-Apparaturen verwendet. Arbeiten im Feinvakuum werden an einer Glasslinie mit Young-Hähnen (s. Abbildung 6.1) durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben beträgt der Druck 10^{-3} mbar. Kondensate werden in mit flüssigem Stickstoff gekühlten Young-Hahn-Fallen aufgefangen.



Abbildung 6.1: Glasslinie mit Young-Hähnen.

6.2 Analytik

6.2.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Messungen werden mit einem Bruker Avance III 400 MHz Spektrometer, das mit einem 9,39798 Tesla Kryomagneten und einem 5 mm BBFO-Probenkopf ausgestattet ist, durchgeführt. Alle NMR-Spektren werden bei 25 °C gemessen. NMR-Proben werden, gelöst in deuterierten Lösungsmitteln (CD_3CN , CDCl_3 , CD_3OD), in Präzisionsglas-NMR-Röhrchen (z. B. Wilmad 507 oder 528 PPT) gemessen. Alternativ werden die Proben als Reinsubstanz in FEP-Inliner (Innendurchmesser: 3,0 mm) überführt. Diese werden in dünnwandige, mit CD_3CN gefüllte Präzisionsglas-NMR-Röhrchen (Wilmad 537 PPT) geschoben, so dass sich ein Lösungsmittelfilm um die FEP-Inliner bildet.

¹H-NMR-Spektroskopie

Messfrequenz = 400,17 MHz

Die Resonanzen werden auf TMS bezogen und ergeben für folgende Lösungsmittel die in Klammern angegebenen Verschiebungswerte: CD₂H₂CN (1,96 ppm), CHCl₃ (7,26 ppm) und CD₂HOD (3,34 ppm).

¹⁹F-NMR-Spektroskopie

Messfrequenz = 376,54 MHz

Die chemischen Verschiebungen δ (¹⁹F) werden auf Fluortrichlormethan, CFC₃, (δ = 0 ppm) referenziert.

³¹P-NMR-Spektroskopie

Messfrequenz = 161,99 MHz

Die chemischen Verschiebungen δ (³¹P) werden auf 85 %-ige H₃PO₄ in CD₃CN (δ = 0 ppm) referenziert.

NMR-Resonanzen, welche zu tieferen Frequenzen relativ zum Standard (δ = 0 ppm) verschoben erscheinen, sind mit einem negativen Vorzeichen versehen. Die Multiplizität der NMR-Signale wird wie folgt charakterisiert:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qui = Quintett, sex = Sextett, sep = Septett, oct = Oktett, non = Nonett, dec = Dezett, m = Multipllett.

Die Kopplungskonstanten werden bei Spektren erster Ordnung oder annähernd erster Ordnung direkt aus den Signalmaxima bestimmt. Bei komplexen symmetrischen Signalen wurde der Verschiebungswert des Signalzentrums angegeben, bei unsymmetrischen das intensitätsstärkste Maximum.

Die Mengenverhältnisse in Produktgemischen werden aus den NMR-Spektren bestimmt, indem jeweils alle Signalintegrale einer Komponente addiert und durch die Anzahl der NMR-aktiven Kerne dividiert werden. Die Mengenangaben erfolgen in relativen Stoffmengen.

6.2.2 Schwingungsspektroskopie

IR-Spektren werden bei RT mit einem Biorad/Digilab Excalibur FTS 3500 FT-IR-Spektrometer mit abgeschwächter Totalreflexion aufgenommen, das mit einem Diamantkristall ausgestattet ist. Die IR-Spektren werden im Wellenzahlenbereich von 4000 bis 500 cm^{-1} mit 16 bis 64 Scans und einer Auflösung von 4 cm^{-1} gemessen, wobei die reinen Proben direkt auf den Probenträger aufgebracht werden. Ramanspektren werden ebenfalls mit dem Excalibur FTS 3500 (Anregung: Nd:YAG-Laser, 1064 nm Linie, Ausgangsleistung $\leq 1366\text{ mW}$) im Messbereich von 70 bis 3600 cm^{-1} (Stokes) bzw. -120 bis -3600 cm^{-1} (Anti-Stokes) mit 150 bis 1400 Scans und einer Auflösung von 4 bis 8 cm^{-1} aufgenommen. Für Raman-Messungen werden die Proben in Glaskapillaren überführt, die mit Vinyl-Plastik-Kit verschlossen werden.

Folgende Abkürzungen werden zur Beschreibung der Schwingungsbanden benutzt: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, br = breit.

6.2.3 Thermische Analyse

DSC-Analysen werden mit einem Mettler-Toledo DSC 30 Messsystem durchgeführt, das mit einem TC15 TA Controller ausgestattet ist und einen Messbereich von -170 bis 600 °C besitzt. Typische Einwaagen liegen bei 1 bis 11 mg. Die Proben werden in Luftatmosphäre in Aluminiumtiegel eingewogen, die mit gelochten Deckeln verschlossen und umgehend in die mit gasförmigen Stickstoff gespülte DSC-Messzelle eingesetzt werden. Es werden lineare Kühl- bzw. Heizprogramme mit Raten von 1 bis 10 °C/min , vorzugsweise 5 °C/min , verwendet.

Zur Bestimmung der Kristallisations- bzw. Schmelztemperatur von Substanzen, die bei RT flüssig sind, werden die Proben in einer Argonatmosphäre in Aluminiumtiegel abgefüllt, die mit Deckeln ohne Loch verschlossen werden. Folgendes Temperaturprogramm wird verwendet:

Schritt	Prozedur
1	2 Minuten Temperatur halten bei 25 °C
2	Kühlen bis -150 °C mit 10 °C/min
3	2 Minuten Temperatur halten bei -150 °C
4	Heizen bis 25 °C mit 10 °C/min
5 bis 8	Wiederholung der Schritte 1 bis 4

Tabelle 6.1: Temperaturprogramm zur Bestimmung der Kristallisations- und Schmelztemperatur.

Simultane Thermoanalysen, also gleichzeitige DTA- und TGA-Messungen, werden mit der Thermoanalyseapparatur Netzsch STA 449 C Jupiter im Temperaturbereich von 25 bis 660 °C durchgeführt. Typische Einwaagen liegen bei 26 bis 76 mg. Die Proben werden in Luftatmosphäre in Korundtiegel eingewogen, die ohne Deckel umgehend in die mit gasförmigem Stickstoff gespülte Messzelle eingesetzt werden. Dort werden die Proben mit einer Geschwindigkeit von 5 °C/min aufgeheizt.

Die Charakterisierung der thermischen Effekte der DSC- und DTA-Messungen erfolgt durch die Peaktemperatur T_{peak} , die Onsettemperatur T_{onset} (falls möglich) und die Klassifizierung in exotherm oder endotherm. Die Bestimmung der molaren Enthalpie von Phasenübergängen ΔH_m erfolgt durch Integration der Peakfläche und Normierung auf die Stoffmenge. Thermogravimetrische Effekte werden durch relative Massenänderung und Peaktemperatur T_{peak} beschrieben.

6.2.4 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte von Substanzen, die bei RT fest sind, werden mit einem Mettler-Toledo MP90 Melting Point System bestimmt. Die Proben werden unter Argon gemörsert, in eine Glaskapillare überführt, verdichtet und die Kapillare wird mit Vinyl-Plastik-Kit verschlossen. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgt durch automatische Durchlichtmessung mit einem Schwellenwert von 30 %. Die Heizrate beträgt 1 bis 10 °C. In der Regel wird der Schmelzpunkt einer Probe zweimal bestimmt und der Mittelwert beider Messungen angegeben.

6.2.5 Viskositätsmessung

Viskositätsmessungen werden an der Bergischen Universität Wuppertal im Arbeitskreis von Herrn Prof. Willner mit einem Anton Paar SVM 3000 Viskosimeter durchgeführt, das nach dem Stabinger-Messprinzip arbeitet. Dabei wird im Temperaturbereich von 20 bis 80 °C sowohl die dynamische Viskosität η , als auch die Dichte ρ direkt gemessen und die kinematische Viskosität ν automatisch berechnet.

6.2.6 Kristallstrukturbestimmung

Die für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle werden nach Betrachtung unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt. Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten wird entweder mit einem einkreisigem Stoe IPDS Diffraktometer oder einem Vierkreisdiffraktometer Oxford Diffraction Xcalibur E durchgeführt. Beide Diffraktometer arbeiten mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) und sind mit der Tieftemperaturanlage Oxford Cryosystems Series 700 Cryostream Cooler (IPDS) bzw. Oxford Instruments Cryojet XL (Xcalibur E) ausgestattet. Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen erfolgt mit dem Programmpaket SHELXTL (Version 5.1).^[163] In allen Fällen werden für die Strukturlösung Direkte Methoden verwendet und die Verfeinerung erfolgt über Minimierung der Fehlerquadratsummen über mehrere Zyklen. Wenn nicht anders angegeben, werden alle „Nichtwasserstoffatome“ mit anisotropen Auslenkungsparametern, alle Wasserstoffatome mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. In einigen Fällen ist es notwendig, die Verfeinerung unter Verwendung starrer Gruppen („constraints“) und/oder geometrischer Einschränkungen („restraints“) durchzuführen.

Die Kristallstrukturen werden mit dem Programm Diamond (Version 3.2i)^[164] visualisiert.

6.2.7 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen für die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel werden mit dem HEKAtech Elementaranalysator EA 3000 durchgeführt. Dabei werden die Proben, die in Luftatmosphäre in einem Zinntiegel eingewogen

werden, bei 1000 °C verbrannt. Die Verbrennungsgase werden über Wolfram(VI)-oxid- und Kupferkatalysatoren geleitet und anschließend gaschromatographisch getrennt. Als Trägergas dient Helium.

6.2.8 Bestimmung des Wassergehaltes

Der Wassergehalt von flüssigen Substanzen wird durch coulometrische Karl-Fischer-Titration mit einem Metrohm 831 KF Coulometer bestimmt. Hierfür wird ca. 1 g Substanz durch ein Septum in das trockene Titriergefäß gespritzt. Die Angabe des relativen Wassergehaltes erfolgt in ppm (*parts per million*).

6.3 Reinigung von Ausgangsverbindungen

Acetonitril wird bei 100 °C mit Calciumhydrid getrocknet und bei 105 °C und Normaldruck fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 82 °C).

Hexamethyldisiloxan wird bei 140 °C und Normaldruck fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 97 bis 99 °C).

Difluortris(nonafluorbutyl)phosphoran wird in einer PTFE-Apparatur bei 110 °C und vermindertem Druck fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 78 bis 83 °C bei 10 bis 20 mbar).

Methanol wird 70 °C mit Natrium getrocknet und bei 90 °C und Normaldruck fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 66 °C). Wassergehalt: 92 ppm.

Ethanol (1 l) wird mit Natrium (7 g) und Diethylphthalat (27 g) 2 h bei 100 °C gerührt und anschließend bei 100 °C und Normaldruck fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 79 bis 80 °C). Wassergehalt: 25 ppm.

9-Decen-1-ol wird bei RT mit Calciumhydrid getrocknet und dekantiert.

2-Allyloxyethanol wird bei RT mit Calciumhydrid getrocknet und bei 85 °C und vermindertem Druck (ca. 20 mbar) fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 50 bis 53 °C). Wassergehalt: 4200 ppm.

2,2,2-Trifluorethanol wird bei 100 °C und Normaldruck fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 73 bis 74 °C).

Phenol wird bei 50 °C geschmolzen und bei 105 °C und vermindertem Druck (ca. 20 mbar) fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 72 bis 75 °C).

Butylamin wird bei 70 °C mit Calciumhydrid getrocknet und bei 100 °C und Normaldruck fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 78 °C).

Diethylamin wird bei 75 °C mit Calciumhydrid getrocknet und bei 80 °C und Normaldruck fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 54 bis 55 °C). Wassergehalt: 77 ppm.

Dibutylamin wird bei 165 °C mit Calciumhydrid getrocknet und bei 125 °C und vermindertem Druck fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 100 °C bei 200 mbar). Wassergehalt: 60 ppm.

Triethylamin wird bei 110 bis 115 °C und Normaldruck fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 88 bis 90 °C).

N-Methylimidazol wird bei RT mit Calciumhydrid getrocknet und bei 135 bis 140 °C und vermindertem Druck (ca. 20 mbar) fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 74 bis 76 °C). Wassergehalt: 50 ppm.

N-Methylpyrrolidin wird bei 70 °C mit Calciumhydrid getrocknet und bei 110 °C und Normaldruck fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 79 bis 80 °C). Wassergehalt: 318 ppm.

1,1,3,3-Tetramethylharnstoff wird bei RT mit Phosphorpentoxid getrocknet und bei 90 °C und vermindertem Druck fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 62 bis 66 °C bei 10 bis 16 mbar). Wassergehalt: 124 ppm.

1,1,3,3-Tetramethylguanidin wird bei RT mit Phosphorpentoxid getrocknet und bei 80 °C und vermindertem Druck fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 56 bis 58 °C bei 14 mbar). Wassergehalt: 73 ppm.

Pyridin wird bei RT mit Calciumhydrid getrocknet und bei 140 °C und Normaldruck fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 114 bis 115 °C).

Tributylphosphan wird bei RT mit Calciumhydrid getrocknet und im Vakuum bei 80 °C kondensiert.

Dibutylether wird bei 50 °C mit Natrium getrocknet und bei 175 °C und Normaldruck fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 136 bis 139 °C). Wassergehalt: 277 ppm.

1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (orange gefärbt) wird mehrmals mit Aceton gewaschen. Das Aceton wird im Vakuum bei RT entfernt. Der farblose Feststoff wird im Vakuum geschmolzen (100 °C) und so getrocknet.

1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat (farblos) wird bei 100 °C im Vakuum geschmolzen und so getrocknet.

6.4 Synthesen von Ausgangsverbindungen

6.4.1 Synthese von Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$

Die Synthese wird in Anlehnung an die angegebene literaturbekannte Methode durchgeführt.^[33] In einem 1000 ml Kolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und nachgeschalteter, gekühlter (-80 °C) Young-Hahn-Falle (s. Abbildung 6.2) wird Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran, $(C_2F_5)_3PF_2$, (338,02 g; 793,5 mmol) vorgelegt und erwärmt (30 °C). Zu dieser klaren und farblosen Flüssigkeit wird Hexamethyldisiloxan, $((CH_3)_3Si)_2O$, (128,41 g; 790,8 mmol) langsam (innerhalb von 3,5 h) zugetropft. Die klare und farblose Reaktionslösung wird 15,5 h bei RT und 6,5 h bei 110 °C mit leergelaufenem Rückflusskühler gerührt. Fluortrimethylsilan, $(CH_3)_3SiF$, wird in der nachgeschalteten und gekühlten (-80 °C) Falle kondensiert.

Durch fraktionierte Destillation bei Normaldruck (Kopftemp.: 96 bis 98 °C) wird Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, als klare und farblose Flüssigkeit (236,29 g; 584,8 mmol) in 74 %-iger Ausbeute und 99 %-iger Reinheit isoliert.



Abbildung 6.2: Apparatur für die Synthese von $(R_F)_3P=O$ durch Reaktion von $(R_F)_3PF_2$ und $((CH_3)_3Si)_2O$.

NMR-Spektroskopie (in $CDCl_3$, δ in ppm)

^{19}F : -117,6 (d, $^2J(^{19}F-^{31}P) = 84,5$ Hz, 6F), -79,8 (m, 9F)

^{31}P : 19,8 (sep, $^2J(^{19}F-^{31}P) = 84,5$ Hz, 1P)

IR-Spektroskopie [cm^{-1}]

558 (w), 595 (w), 630 (w), 758 (w), 986 (m), 1128 (m), 1152 (s), 1215 (s), 1288 (m), 1338 (vw)

Raman-Spektroskopie [cm⁻¹]

110 (w), 152 (m), 207 (m), 254 (m), 284 (w), 299 (w), 370 (w), 390 (w), 424 (w), 445 (w), 486 (w), 539 (w), 561 (w), 594 (w), 636 (w), 754 (s), 989 (vw), 1131 (w), 1164 (w), 1223 (w), 1292 (w), 1339 (w)

6.4.2 Synthese von Tris(nonafluorbutyl)phosphinoxid, (C₄F₉)₃P=O

a) ...durch Reaktion von (C₄F₉)₃PF₂ und ((CH₃)₃Si)₂O

Die Synthese wird in Anlehnung an die angegebene literaturbekannte Methode durchgeführt.^[33] Das Experiment wird in einer wie in Abbildung 6.2 gezeigten Apparatur durchgeführt. In einem 500 ml Kolben wird Difluortris(nonafluorbutyl)phosphoran, (C₄F₉)₃PF₂, (357,070 g; 491,8 mmol) vorgelegt und erwärmt (60 °C). Zu dieser klaren und farblosen Flüssigkeit wird Hexamethyldisiloxan, ((CH₃)₃Si)₂O, (80,252 g; 494,2 mmol) langsam (innerhalb von 2 h) zugetropft. Das getrübbte Reaktionsgemisch wird 4 h bei 110 °C, 3 h bei 130 °C und 13,5 h bei RT mit leergelaufenem Rückflusskühler gerührt. Fluortrimethylsilan, (CH₃)₃SiF, wird in der nachgeschalteten und gekühlten (-80 °C) Falle kondensiert. Durch fraktionierte Destillation unter verminderten Druck (Kopftemp.: 102 bis 103 °C bei 25 mbar) wird Tris(nonafluorbutyl)phosphinoxid, (C₄F₉)₃P=O, als klare und farblose Flüssigkeit (270,478 g; 384,2 mmol) in 78 %-iger Ausbeute und 87 %-iger Reinheit isoliert.

NMR-Spektroskopie (in CDCl₃, δ in ppm)

¹⁹F: -128,5 (s, 6F), -120,8 (s, 6F), -114,5 (d, ²J(¹⁹F-³¹P) = 84,5 Hz, 6F), -84,0 (m, 9F)

³¹P: 22,1 (sep, ²J(¹⁹F-³¹P) = 84,5 Hz, 1P)

b) ...durch Reaktion von (C₄F₉)₃PF₂ und CaO und Kristallisation

Die Synthese wird in Anlehnung an die angegebene literaturbekannte Methode durchgeführt.^[47] In einem 250 ml Kolben wird Difluortris(nonafluorbutyl)phosphoran, (C₄F₉)₃PF₂, (185,219 g; 255,1 mmol) bei RT zu Calciumoxid, CaO, (15,930 g; 284,1 mmol) gegeben. Die farblose Reaktionssuspension wird 21 h bei 110 °C gerührt. Es wird weiteres CaO (14,984 g; 267,2 mmol) zugegeben und weitere 27 h bei 110 °C gerührt. Nach der Zugabe von bidestilliertem Wasser (0,002 g; 0,1 mmol) wird

weitere 21 h bei 110 °C gerührt. Die farblose Reaktionssuspension wird im Vakuum bei RT bis 55 °C kondensiert. Anschließend wird das Kondensat bei vermindertem Druck (ca. 15 bis 20 mbar) fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 88 bis 90 °C). Durch Entfernen von flüchtigen Substanzen aus dem Destillat im Vakuum bei RT wird Tris(nonafluorbutyl)phosphinoxid, $(C_4F_9)_3P=O$, als klare und farblose Flüssigkeit (144,120 g; 204,7 mmol) in 80 %-iger Ausbeute und 91 %-iger Reinheit isoliert. Während der Reinigung des Destillates sublimieren Kristalle, die für Röntgenbeugungsexperimente geeignet sind.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN -Film, δ in ppm)

^{19}F : -128,6 (s, 6F), -120,8 (s, 6F), -114,6 (d, $^2J(^{19}F-^{31}P) = 84,5$ Hz, 6F), -84,2 (m, 9F)

^{31}P : 22,0 (sep, $^2J(^{19}F-^{31}P) = 84,5$ Hz, 1P)

DSC

$T_{onset} = 33$ °C ($T_{peak} = 37$ °C), endotherm → Schmelzen

$T_{onset} = 126$ °C ($T_{peak} = 198$ °C), endotherm → Zersetzung

IR-Spektroskopie [cm^{-1}]

554 (w), 573 (w), 606 (vw), 638 (w), 676 (vw), 694 (w), 738 (m), 750 (w), 806 (w), 844 (w), 870 (vw), 986 (w), 1008 (w), 1031 (m), 1135 (vs), 1197 (vs), 1230 (s), 1311 (w), 1346 (m)

Raman-Spektroskopie [cm^{-1}]

114 (s), 189 (w), 211 (w), 229 (w), 265 (m), 293 (m), 349 (w), 381 (m), 400 (m), 459 (w), 537 (w), 575 (vw), 606 (w), 638 (w), 676 (vw), 696 (m), 730 (vs), 751 (w), 790 (w), 965 (vw), 1024 (w), 1121 (w), 1153 (vw), 1205 (vw), 1235 (vw), 1273 (w), 1290 (w), 1310 (w), 1349 (w)

Kristallstrukturbestimmung

Die Kristallstruktur von $(C_4F_9)_3P=O$ wird in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ gelöst und verfeinert. Um der Fehlordnung der Nonafluorbutylketten gerecht zu werden, werden die Positionen der Kohlenstoff- und Fluoratome der C_4F_9 -Gruppen gesplittet. Da nicht alle Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinerungsstabil sind, werden die folgenden Atome mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert:

Experimenteller Teil

C1A, F2A, C2, F3, C2A, C3, C3A, C4A, C5, C5A, F10A, C6, C6A, C7, C7A, C8, F16, F18, C8A, F17A, C9, F19A, C10, C10A, C11, C11A, F24A, C12, F25, C12A, F25A, F26A

Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung:

Verbindung	Tris(nonafluorbutyl)phosphinoxid, (C ₄ F ₉) ₃ P=O	
empirische Formel	C ₁₂ F ₂₇ OP	
molare Masse [g/mol]	704,09	
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁	
Gitterparameter	<i>a</i> = 5,7520(12) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 18,066(4) Å	<i>β</i> = 101,62(3)°
	<i>c</i> = 10,331(2) Å	<i>γ</i> = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1051,5(4)	
Zahl der Formeleinheiten	2	
berechnete Dichte [g/cm ³]	2,224	
Messtemperatur [K]	293(2)	
Messgerät	Oxford Diffraction Xcalibur E	
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K _α , λ = 0,71073	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
	T _{min} 0,94382 T _{max} 1,00000	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,375	
<i>F</i> (000)	676	
Kristallgröße [mm ³]	0,52 x 0,18 x 0,02	

Experimenteller Teil

Messbereich [°]	$3,02 \leq \theta \leq 25,00$
	$-6 \leq h \leq 6$
Indexgrenzen	$-21 \leq k \leq 17$
	$-12 \leq l \leq 12$
Zahl der gemessenen Reflexe	6538
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3153 [$R(\text{int}) = 0,0276$]
Zahl der beobachteten Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	2220
Zahl der Reflexe / Parameter / Restraints	3153 / 563 / 289
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
GOOF	1,131
max. shift/su	0,001
endgültige R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0351, wR_2 = 0,0652^a$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0658, wR_2 = 0,0701$
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}} [\text{e}/\text{\AA}^3]$	0,362 / -0,392

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}; w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

6.4.3 Synthese von Bis(pentafluorethyl)trifluorphosphoran, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PF}_3$

In einem 100 ml Zweihalskolben, an dem ein Rückflusskühler und ein Tropftrichter angeschlossen sind, wird schwach braun gefärbtes Antimonpentafluorid, SbF_5 , (12,053 g; 55,6 mmol) langsam (innerhalb von 20 Minuten) zu gekühltem (0 °C) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat, $[\text{EMIM}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PF}_4]$, (24,991 g; 54,8 mmol) getropft. In einer stark exothermen Reaktion bilden sich zwei Phasen, wobei die obere Phase klar und farblos und die untere trüb und grau gefärbt ist. Das Reaktionsgemisch wird erwärmt und 2 h bei RT gerührt. Durch Überführen in eine 11 mm PFA-Falle und anschließendem Dekantieren wird Bis(pentafluorethyl)trifluorphosphoran, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PF}_3$, als klare und farblose Flüssigkeit (13,552 g; 41,6 mmol) in 76 %-iger Ausbeute und über 99 %-iger Reinheit isoliert.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN-Film, δ in ppm)

¹⁹F: -119,8 (dq, ²J(¹⁹F-³¹P) = 126,6 Hz, ³J(¹⁹F-¹⁹F) = 11,3 Hz, 4F), -84,1 (m, 6F), -55,2 (dm, ¹J(¹⁹F-³¹P) = 1145,2 Hz, 3F)

³¹P: -40,2 (qqum, ¹J(¹⁹F-³¹P) = 1145,8 Hz, ²J(¹⁹F-³¹P) = 126,5 Hz, 1P)

6.4.4 Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurefluorid, (C₂F₅)₂P(O)F

In einem 50 ml Zweihalskolben, an dem ein Kondensationskühler (ca. -80 °C) und ein Tropftrichter angeschlossen sind, wird Bis(pentafluorethyl)trifluorphosphoran, (C₂F₅)₂PF₃, (23,945 g; 73,5 mmol) vorgelegt. Bei RT wird Hexamethyldisloxan, ((CH₃)₃Si)₂O, (12,128 g; 74,7 mmol) langsam (innerhalb von 30 Minuten) zugetropft. Dabei ist eine exotherme Reaktion zu beobachten. Die farblose Reaktionslösung wird erwärmt, 5,5 h bei 80 °C gerührt und anschließend im Vakuum bei RT kondensiert. Durch fraktionierte Destillation bei Normaldruck (Kopftemp.: 48 bis 52 °C) wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurefluorid, (C₂F₅)₂P(O)F, (8,892 g; 29,3 mmol) als klare und farblose Flüssigkeit in 40 %-iger Ausbeute erhalten. Das Destillat ist mit 29 % Fluortrimethylsilan, (CH₃)₃SiF, verunreinigt und kann destillativ nicht weiter gereinigt werden.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN-Film, δ in ppm)

¹⁹F: -125,4 (m, 4F), -83,0 (m, 6F), -83,0 (dm, ¹J(¹⁹F-³¹P) = 1198,4 Hz, 1F)

³¹P: 9,5 (dqum, ¹J(¹⁹F-³¹P) = 1198,6 Hz, ²J(¹⁹F-³¹P) = 99,7 Hz, 1P)

6.4.5 Synthese von Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäurefluorid (C₄F₉)₂P(O)F

In einem 50 ml Zweihalskolben, an dem ein Kondensationskühler (ca. -80 °C) und ein Tropftrichter angeschlossen sind, wird Bis(nonafluorbutyl)trifluorphosphoran, (C₄F₉)₂PF₃, (6,580 g; 12,5 mmol) vorgelegt. Bei RT wird Hexamethyldisloxan, ((CH₃)₃Si)₂O, (2,037 g; 12,5 mmol) zugetropft. Dabei ist eine exotherme Reaktion zu beobachten. Die farblose Reaktionslösung wird 2,5 h bei 90 °C und 1,5 h bei 100 °C gerührt. Durch Kondensation im Vakuum bei RT wird Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäurefluorid, (C₄F₉)₂P(O)F, (5,285 g; 10,5 mmol) als klare und farblose Flüssigkeit in 84 %-iger Ausbeute und 96 %-iger Reinheit isoliert.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN-Film, δ in ppm)

¹⁹F: -128,4 (m, 4F), -121,8 (m, 8F), -84,1 (tm, ³J(¹⁹F-¹⁹F) = 9,9 Hz, 6F), -81,0 (dm, ¹J(¹⁹F-³¹P) = 1208,2 Hz, 1F)

³¹P: 8,8 (dqum, ¹J(¹⁹F-³¹P) = 1210,0 Hz, ²J(¹⁹F-³¹P) = 101,8 Hz, 1P)

6.4.6 Synthese von *N*-Butylaminofluortris(pentafluorethyl)phosphoran, (C₂F₅)₃P(F)NHC₄H₉

In einem 100 ml Zweihalskolben, an dem ein Rückflusskühler und ein Tropftrichter angeschlossen sind, wird Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran, (C₂F₅)₃PF₂, (96,862 g; 227,4 mmol) vorgelegt. Bei RT wird *N*-Butyltrimethylsilylamin, (CH₃)₃SiNHC₄H₉, (33,928 g; 233,5 mmol) langsam (innerhalb von 1 h) zugetropft. Dabei ist eine exotherme Reaktion, Gasentwicklung und eine Trübung des Reaktionsgemisches zu beobachten. Das gelb gefärbte Reaktionsgemisch wird 5 h bei 90 °C, 15,5 h bei RT und 3,5 h bei 90 °C gerührt. Danach ist das Reaktionsgemisch eine orange gefärbte Lösung. Flüchtige Komponenten werden im Vakuum bei RT entfernt. Durch Kondensation im Vakuum bei 65 °C wird *N*-Butylaminofluortris(pentafluorethyl)phosphoran, (C₂F₅)₃P(F)NHC₄H₉, (99,117 g; 206,9 mmol) als klare und farblose Flüssigkeit in 91 %-iger Ausbeute und 96 %-iger Reinheit isoliert.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 0,93 (t, ³J(¹H-¹H) = 7,4 Hz, 3H), 1,35 (m, 2H), 1,56 (m, 2H), 3,14 (m, 2H), 3,93 (m, 1H)

¹⁹F: -114,5 (m, 4F), -107,6 (m, 2F), -81,4 (m, 6F), -76,3 (m, 3F), -30,5 (dm, ¹J(¹⁹F-³¹P) = 787,7 Hz, 1F)

³¹P: -61,1 (dm, ¹J(¹⁹F-³¹P) = 788,0 Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (25,07), H (2,10), N (2,92)

Experimentell [%]: C (24,73), H (2,14), N (3,52)

C₁₀H₁₀F₁₆NP

DSC

$T_{\text{onset}} = 271 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{peak}} = 304 \text{ }^{\circ}\text{C}$), endotherm \rightarrow Zersetzung

IR-Spektroskopie [cm^{-1}]

560 (w), 597 (w), 636 (vw), 707 (m), 734 (w), 748 (w), 799 (vw), 853 (vw), 918 (vw), 944 (w), 979 (m), 1130 (s), 1144 (s), 1203 (vs), 1276 (m), 1386 (vw), 1466 (v), 2884 (vw), 2942 (w), 2970 (w), 3287 (vw), 3329 (vw), 3462 (w)

Raman-Spektroskopie [cm^{-1}]

74 (m), 167 (m), 222 (m), 328 (w), 376 (w), 437 (vw), 538 (vw), 561 (vw), 596 (w), 627 (vw), 641 (w), 712 (vw), 749 (s), 809 (vw), 838 (vw), 911 (vw), 961 (vw), 1061 (vw), 1120 (w), 213 (vw), 1314 (w), 1451 (w), 2750 (vw), 2885 (m), 2915 (m), 2946 (m), 2970 (m), 3456 (vw)

6.4.7 Synthese von *N*-Butyltris(pentafluorethyl)phosphazen, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$

In einem 100 ml Kolben, an dem eine Destillationsbrücke angeschlossen ist, wird bei RT *N,N*-Diethyltrimethylsilylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (10,852 g; 74,7 mmol) zu *N*-Butylaminofluortris(pentafluorethyl)phosphoran, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{NHC}_4\text{H}_9$, (35,324 g; 73,7 mmol) gegeben. Diese orange gefärbte Reaktionslösung wird 11 h bei 75 °C und 2 h bei 125 °C gerührt. Dabei werden Diethylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, und Fluortrimethylsilan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$, destillativ entfernt. Weitere flüchtige Substanzen werden im Vakuum bei RT entfernt. Durch Kondensation im Vakuum bei 35 °C und anschließender fraktionierte Destillation des Kondensates bei verminderten Druck (Kopftemp.: 53 °C bei 13 mbar) wird *N*-Butyltris(pentafluorethyl)phosphazen, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$, (23,526 g; 51,2 mmol) als klare und farblose Flüssigkeit in 69 %-iger Ausbeute und 97 %-iger Reinheit isoliert.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN -Film, δ in ppm)

^1H : 0,31 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,4 \text{ Hz}$, 3H), 0,77 (m, 2H), 0,89 (m, 2H), 2,67 (m, 2H)

^{19}F : -119,4 (d, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 82,7 \text{ Hz}$, 6F), -81,8 (m, 9F)

^{31}P : -55,1 (sept, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 82,3 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12,0 \text{ Hz}$, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (26,16), H (1,98), N (3,05)

Experimentell [%]: C (26,12), H (1,81), N (3,08)

$C_{10}H_9F_{15}NP$

IR-Spektroskopie [cm^{-1}]

557 (vw), 593 (w), 625 (w), 710 (vw), 734 (vw), 752 (w), 789 (vw), 853 (vw), 969 (m), 1121 (m), 1144 (s), 1210 (s), 1294 (m), 1357 (w), 1435 (w), 1448 (w), 1461 (w), 1521 (vw), 1633 (vw), 2881 (w), 2942 (w), 2968 (w)

Raman-Spektroskopie [cm^{-1}]

148 (m), 176 (m), 216 (s), 243 (s), 298 (w), 368 (w), 389 (w), 426 (w), 540 (w), 593 (w), 628 (w), 751 (vs), 827 (w), 906 (w), 975 (w), 1059 (w), 1117 (w), 1218 (w), 1302 (w), 1360 (w), 1448 (w), 2747 (vw), 2881 (m), 2916 (m), 2943 (m)

6.4.8 Synthese von Natriumphenolat, $Na[C_6H_5O]$

Die Synthese wird in Anlehnung an die angegebene literaturbekannte Methode durchgeführt.^[165] In einem 250 ml Kolben wird Natriumhydrid, NaH, (3,379 g; 140,8 mmol) in 70 ml THF suspendiert und gekühlt (0 °C). Zu dieser Suspension wird in 70 ml THF gelöstes Phenol, C_6H_5OH , (13,601 g; 144,5 mmol) langsam (innerhalb von 45 Minuten) zugetropft. Anschließend wird der Tropftrichter mit 10 ml THF gespült. Das schwach gelb gefärbte und trübe Reaktionsgemisch wird erwärmt und 2,5 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei RT wird Natriumphenolat als THF-Addukt, $Na[C_6H_5O] \cdot 0,5 THF$, (20,424 g; 134,2 mmol) als farbloser Feststoff in 95 %-iger Ausbeute erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

1H : 1,83 (m, 4H), 3,67 (m, 4H), 6,38 (tm, $^3J(^1H-^1H) = 7,2$ Hz, 1H), 6,55 (dm, $^3J(^1H-^1H) = 7,3$ Hz, 2H), 6,99 (tm, $^3J(^1H-^1H) = 7,1$ Hz, 2H)

6.4.9 Synthese von 2-(2',2',2'-Trifluorethoxy)ethanol, CF₃CH₂OCH₂CH₂OH

Die Synthese wird in Anlehnung an die angegebene literaturbekannte Methode durchgeführt.^[166] In einem 250 ml Kolben werden Ethylencarbonat, C₂H₄O₂CO, (29,736 g; 337,7 mmol), 2,2,2-Trifluorethanol, CF₃CH₂OH, (22,591 g; 225,8 mmol) und Triethylamin, N(C₂H₅)₃, (22,716 g; 224,5 mmol) bei RT zusammengegeben und langsam erwärmt (95 °C). Dabei ist eine klare und farblose Reaktionslösung zu beobachten. Es wird 22,5 h bei 95 °C gerührt bis kein Rückfluss mehr zu beobachten ist. Dieses gelb gefärbte Reaktionsgemisch wird bei Normaldruck fraktioniert destilliert (Kopftemp. der ersten Fraktion: 87 bis 88 °C; Kopftemp. der zweiten Fraktion: 147 bis 152 °C). Durch Kondensation der zweiten Fraktion im Vakuum bei 40 °C wird 2-(2',2',2'-Trifluorethoxy)ethanol, CF₃CH₂OCH₂CH₂OH, als klare und farblose Flüssigkeit (15,258 g; 105,9 mmol) in 47 %-iger Ausbeute und 99 %-iger Reinheit isoliert.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 3,61 (s, 1H), 3,69 (m, 4H), 3,98 (q, ³J(¹H-¹⁹F) = 9,2 Hz, 2H)

¹⁹F: -75,3 (t, ³J(¹H-¹⁹F) = 9,2 Hz, 3F)

6.4.10 Synthese von N-Butyltrimethylsilylamin, (CH₃)₃SiNHC₄H₉

Die Synthese wird in Anlehnung an die angegebene literaturbekannte Methode durchgeführt.^[167] In einem 500 ml Kolben wird Hexamethyldisilazan, [(CH₃)₃Si]₂NH, (103,898 g; 643,8 mmol) mit sechs Tropfen 100 %-iger Schwefelsäure versetzt. Zu dieser farblosen Suspension wird Butylamin, C₄H₉NH₂, (103,057 g; 1409,0 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wird 7,5 h bei 120 °C und 3 h bei 130 °C gerührt. Das Rohprodukt wird bei verminderten Druck fraktioniert destilliert (Kopftemp.: 58 bis 60 °C bei 20 mbar). Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei 0 °C wird N-Butyltrimethylsilylamin, (CH₃)₃SiNHC₄H₉, (85,541 g; 588,6 mmol) als klare und farblose Flüssigkeit in 46 %-iger Ausbeute und 93 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 0,03 (s, 9H), 0,69 (s, 1H), 0,93 (tm, ³J(¹H-¹H) = 7,2 Hz, 3H), 1,37 (m, 4H), 2,71 (m, 2H)

6.4.11 Synthese von *N,N*-Diethyltrimethylsilylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Die Synthese wird in Anlehnung an die angegebene literaturbekannte Methode durchgeführt.^[168] In einem 1000 ml Dreihalskolben wird Diethylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, (48,406 g; 661,8 mmol) in 300 ml Diethylether gelöst und Chlortrimethylsilan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, (36,049 g; 331,8 mmol) wird bei RT langsam (innerhalb von 30 Minuten) zugetropft. Es bildet sich schnell eine farblose Suspension, die 3 h bei RT gerührt wird. Der Feststoff wird filtriert und das Lösungsmittel wird destillativ vom Filtrat entfernt. Durch fraktionierte Destillation bei Normaldruck (Kopftemp.: 121 bis 126 °C) wird *N,N*-Diethyltrimethylsilylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (20,199 g; 139,0 mmol) als schwach getrübe und farblose Flüssigkeit in 42 %-iger Ausbeute und 98 %-iger Reinheit isoliert.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

^1H : -0,21 (s, 9H), 0,93 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,1$ Hz, 6H), 2,56 (q, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,0$ Hz, 4H)

6.5 Reaktionen mit Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden

6.5.1 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ und CH_3OH

In einem 100 ml Kolben wird Methanol, CH_3OH , (0,697 g; 21,8 mmol) zu gekühltem (0 °C) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, (8,418 g; 20,8 mmol) gegeben. Es ist ein zweiphasiges Reaktionsgemisch zu beobachten. Dieses wird 1 h bei 0 °C und anschließend 47 h bei RT gerührt. Nach ca. 20 Minuten bei RT ist eine klare und farblose Reaktionslösung zu beobachten. Mit zunehmender Reaktionsdauer färbt sich die Lösung schwach gelb. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wird mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt.

	6 h [mol-%]	21,5 h [mol-%]	47 h [mol-%]
$(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$	58	56	55
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$	8	4	2
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	28	34	37
nicht charakterisiert	6	6	6

6.5.2 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

In einem 100 ml Kolben wird Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, (0,887 g; 19,3 mmol) zu gekühltem (0 °C) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, (7,966 g; 19,7 mmol) gegeben. Es ist ein zweiphasiges Reaktionsgemisch zu beobachten. Nach 1 h bei 0 °C ist das Reaktionsgemisch eine klare und gelb gefärbte Lösung, die bis RT erwärmt und insgesamt 47 h gerührt wird. Mit zunehmender Reaktionsdauer färbt sich die Lösung orange-braun. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wird mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt.

	6 h [mol-%]	21,5 h [mol-%]	47 h [mol-%]
$(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$	40	39	39
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	36	31	29
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	18	23	26
nicht charakterisiert	6	7	6

6.5.3 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ und $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$

In einem 100 ml Kolben wird 2,2,2-Trifluorethanol, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, (2,519 g; 25,2 mmol) zu gekühltem (0 °C) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, (10,078 g; 24,9 mmol) gegeben. Die klare und farblose Reaktionslösung wird 3,5 h bei 0 °C, 21,5 h bei RT und 3 h bei 80 °C gerührt. Die Umsetzung von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ ist NMR-spektroskopisch nicht zu detektieren.

6.5.4 Reaktion von $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{P}=\text{O}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

In einem 10 ml Kolben wird Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, (0,175 g; 3,8 mmol) zu gekühltem (0 °C) Tris(nonafluorbutyl)phosphinoxid, $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{P}=\text{O}$, (2,328 g; 3,3 mmol) gegeben. Es ist ein zweiphasiges Reaktionsgemisch zu beobachten. Nach 1 h bei 0 °C ist das Reaktionsgemisch eine klare und farblose Lösung, die bis RT erwärmt und insgesamt 21,5 h gerührt wird. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wird mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Experimenteller Teil

	6 h [mol-%]	21,5 h [mol-%]
$(C_4F_9)_3P=O$	36	35
$(C_4F_9)_2P(O)OC_2H_5$	39	32
$(C_4F_9)_2P(O)OH$	24	33
nicht charakterisiert	1	-

6.5.5 Reaktionen von $(C_2F_5)_3P=O$, C_2H_5OH und 0,1 Äquivalenten Alkalimetallfluorid (NaF, KF, RbF, CsF) bzw. $[N(CH_3)_4]F$

In jeweils einem 25 bis 100 ml Kolben wird Alkalimetallfluorid (NaF, KF, RbF, CsF) bzw. $[N(CH_3)_4]F$, MF, in gekühltem (0 °C) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, suspendiert und Ethanol, C_2H_5OH , wird zugegeben. Im Falle von NaF, KF, RbF und CsF ist eine farblose Lösung zu beobachten, im Falle von $[N(CH_3)_4]F$ eine farblose Suspension. Das jeweilige Reaktionsgemisch wird 1 h bei 0 °C und 3,5 h bei RT gerührt. Anschließend wird der Anteil von $(C_2F_5)_3P(O)OC_2H_5$ mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt.

	MF [g] ([mmol])	$(C_2F_5)_3P=O$ [g] ([mmol])	C_2H_5OH [g] ([mmol])	$(C_2F_5)_3P(O)OC_2H_5$ [mol-%]
NaF	0,043 (1,0)	3,701 (9,2)	0,446 (9,7)	88
KF	0,368 (6,3)	26,140 (64,7)	2,946 (63,9)	82
RbF	0,101 (1,0)	3,261 (8,1)	0,406 (8,8)	83
CsF	0,149 (1,0)	3,732 (9,2)	0,481 (10,4)	84
$[N(CH_3)_4]F$	0,095 (1,0)	3,835 (9,5)	0,502 (10,9)	93

6.5.6 Reaktion von $(C_2F_5)_3P=O$ und Alkalimetallfluoriden (NaF, KF, RbF, CsF) bzw. $[N(CH_3)_4]F$ in CH_3CN

In jeweils einem 100 ml Kolben wird Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, in 10 bis 20 ml CH_3CN emulgiert und Alkalimetallfluorid (NaF, KF, RbF, CsF) bzw. $[N(CH_3)_4]F$, MF, wird zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei

Experimenteller Teil

RT bis 80 °C gerührt und CH₃CN und weitere flüchtige Substanzen werden im Vakuum bei RT entfernt. Die Anteile von M[(C₂F₅)₃P(F)O] und M[(C₂F₅)₂P(F)₂O] in dem so erhaltenen jeweiligen Kondensationsrückstand werden mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie bestimmt.

	MF [g] ([mmol])	(C ₂ F ₅) ₃ P=O [g] ([mmol])	t [h]	T [°C]	M[(C ₂ F ₅) ₃ P(F)O] [mol-%]	M[(C ₂ F ₅) ₂ P(F) ₂ O] [mol-%]
NaF	0,663 (15,8)	6,205 (15,4)	12,5	80	32	6
KF	0,939 (16,2)	6,548 (16,2)	7,5	50	33	59
RbF	0,532 (5,1)	2,228 (5,5)	1	RT	0	73
CsF	2,496 (16,4)	6,681 (16,5)	4	RT	0	84
[N(CH ₃) ₄]F	1,519 (16,3)	6,572 (16,3)	21	RT	0	64

6.5.7 Reaktion von (C₂F₅)₃P=O und Alkalimetallfluoriden (RbF, CsF) in *n*-Hexan

In jeweils einem 25 ml Kolben wird Alkalimetallfluorid (RbF, CsF), MF, in 6 ml *n*-Hexan suspendiert, gekühlt (0 °C) und Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, (C₂F₅)₃P=O, wird zugegeben. Die farblose Reaktionssuspension wird mehrere Stunden bei RT gerührt. *n*-Hexan und weitere flüchtige Substanzen werden im Vakuum bei RT entfernt. Es werden farblose Feststoffe erhalten, die IR- und Raman-spektroskopisch untersucht werden. Die jeweiligen Anteile von M[(C₂F₅)₃P(F)O] und M[(C₂F₅)₂P(F)₂O] werden mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie bestimmt.

	MF [g] ([mmol])	(C ₂ F ₅) ₃ P=O [g] ([mmol])	t [h]	M[(C ₂ F ₅) ₃ P(F)O] [mol-%]	M[(C ₂ F ₅) ₂ P(F) ₂ O] [mol-%]
RbF	0,348 (3,3)	1,398 (3,5)	24,5	62	17
CsF	0,674 (4,4)	1,859 (4,6)	13,5	94	4

IR-Spektroskopie, Rb-Salz [cm⁻¹]

568 (w), 583 (w), 602 (w), 613 (m), 636 (w), 687 (m), 749 (vw), 820 (w), 934 (vw), 980 (m), 999 (w), 1069 (m), 1124 (s), 1163 (m), 1198 (vs), 1285 (s), 1303 (m)

Raman-Spektroskopie, Rb-Salz [cm⁻¹]

172 (w), 211 (w), 230 (w), 249 (m), 278 (w), 316 (w), 376 (w), 427 (vw), 528 (vw), 586 (w), 635 (w), 745 (s), 1316 (s, br), 2930 (vs, br)

IR-Spektroskopie, Cs-Salz [cm⁻¹]

568 (w), 605 (m), 614 (m), 630 (m), 678 (vw), 746 (w), 798 (vw), 838 (vw), 932 (w), 978 (m), 1085 (s), 1114 (vs), 1200 (vs), 1278 (m), 1300 (m)

Raman-Spektroskopie, Cs-Salz [cm⁻¹]

169 (m), 187 (m), 228 (s), 251 (m), 283 (m), 322 (w), 375 (m), 438 (w), 539 (w), 591 (w), 635 (w), 745 (vs), 929 (vw), 1084 (w), 1138 (w), 1201 (w), 1305 (w)

6.5.8 Reaktion von (C₂F₅)₃P=O, CF₃CH₂OH und 0,1 KF

In einem 100 ml Kolben wird Kaliumfluorid, KF, (0,181 g; 3,1 mmol) in gekühltem (0 °C) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, (C₂F₅)₃P=O, (11,395 g; 28,2 mmol) suspendiert und 2,2,2-Trifluorethanol, CF₃CH₂OH, (2,959 g; 26,9 mmol) wird zugegeben. Die farblose Reaktionslösung wird insgesamt 22 h bei 0 °C gerührt. Die Zusammensetzung der Reaktionslösung wird mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie bestimmt.

	11 h [mol-%]	22 h [mol-%]
(C ₂ F ₅) ₃ P=O	26	27
(C ₂ F ₅) ₂ P(O)OCH ₂ CF ₃	21	21
C ₂ F ₅ P(O)(OCH ₂ CF ₃) ₂	45	46
(C ₂ F ₅) ₂ P(O)OH	< 1	< 1
[(C ₂ F ₅) ₃ P(F)O] ⁻	8	6

Die Reaktionslösung wird im Vakuum erst bei 0 °C, um leicht flüchtige Substanzen zu entfernen, und dann bei RT kondensiert. Das Kondensat bei RT wird anschließend bei vermindertem Druck (62 mbar) fraktioniert destilliert. Es werden zwei Fraktionen erhalten.

Fraktion 1: $m_{\text{Fraktion 1}} = 2,349 \text{ g}$; Kopftemp.: 67 bis 69 °C bei 62 mbar

Fraktion 2: $m_{\text{Fraktion 2}} = 2,084 \text{ g}$; Kopftemp.: 77 bis 80 °C bei 62 mbar

Die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch bestimmt.

	Anteil in Fraktion 1 [mol-%]	Anteil in Fraktion 2 [mol-%]
$(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$	17	-
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$	57	7
$\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$	25	93
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	1	-

6.5.9 Reaktion von $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{P}=\text{O}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ und 0,1 KF

In einem 100 ml Kolben wird Kaliumfluorid, KF, (0,123 g; 2,1 mmol) in gekühltem (0 °C) Tris(nonafluorbutyl)phosphinoxid, $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{P}=\text{O}$, (12,447 g; 17,7 mmol) suspendiert und 2,2,2-Trifluorethanol, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, (1,865 g; 18,6 mmol) wird zugegeben. Die farblose Reaktionslösung wird 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend erwärmt. Nach insgesamt 7 h bei 50 °C und 5,5 h bei 100 °C ist NMR-spektroskopisch kein Umsatz zum Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäure-2,2,2-trifluorethylester, $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$, zu detektieren.

6.5.10 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ und $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}]$

In einem 25 ml Kolben wird Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, (3,836 g; 9,5 mmol) in gekühltem (0 °C) Natriumphenolat, $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}]$, (1,137 g; 9,8 mmol) suspendiert. Die rot gefärbte Reaktionssuspension wird 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Es werden 10 ml Acetonitril zugegeben. Dabei ist ein schwach getrübbtes, braun

gefärbtes Reaktionsgemisch zu beobachten. Dieses wird weitere 30 Minuten bei 0 °C gerührt und NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass bei einem vollständigen Umsatz von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ ($\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$ (4 %) und acht weitere, nicht näher charakterisierte Phosphorspezies gebildet werden.

6.5.11 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ und 0,1 KF

In einem 25 ml Kolben wird Kaliumfluorid, KF, (0,069 g; 1,2 mmol) in gekühltem (0 °C) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, (4,131 g; 10,2 mmol) suspendiert und Propan-1,3-diol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, (0,800 g; 10,5 mmol) wird zugegeben. Die farblose Reaktionssuspension wird 1,5 h bei 0 °C und 48 h bei RT gerührt und anschließend im Vakuum bei RT kondensiert. Dabei wird 2-Tris(pentafluorethyl)-1,3,2-dioxaphosphan durch Sublimation als farbloser Feststoff (0,708 g; 1,5 mmol) in 30 %-iger Ausbeute und 91 %-iger Reinheit isoliert. Im Kondensationsrückstand sublimieren Kristalle, die für Röntgenbeugungsexperimente geeignet sind.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

^1H : 1,99 (m, 2H), 4,55 (m, 4H)

^{19}F : -110,0 (dm, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 87,3$ Hz, 6F), -79,2 (m, 9F)

^{31}P : -54,1 (sepm, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 87,1$ Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (23,39), H (1,31)

Experimentell [%]: C (23,29), H (1,34)

$\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_{15}\text{O}_2\text{P}$

DSC

$T_{\text{onset}} = 26$ °C ($T_{\text{peak}} = 35$ °C), endotherm → Schmelzen

$T_{\text{onset}} = 186$ °C ($T_{\text{peak}} = 200$ °C), endotherm → Zersetzung

Kristallstrukturbestimmung

Auf Grundlage der erhaltenen Röntgenbeugungsdaten kann keine sinnvolle Verfeinerung der Kristallstruktur durchgeführt werden. Es ist lediglich ein Strukturvorschlag für das 2-Tris(pentafluorethyl)-1,3,2-dioxaphosphan möglich.

6.5.12 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ und 0,1 KF

In einem 100 ml Kolben wird Kaliumfluorid, KF, (0,118 g; 2,0 mmol) in gekühltem (0 °C) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, (8,012 g; 19,8 mmol) suspendiert und Diethylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, (1,400 g; 19,1 mmol) wird zugegeben. Es sind Gasentwicklung und ein zweiphasiges Reaktionsgemisch zu beobachten. Dieses wird 30 Minuten bei 0 °C und 4 d bei RT gerührt. Danach ist das Reaktionsgemisch braun gefärbt. Folgende Verbindungen sind ^{31}P -NMR-spektroskopisch zu detektieren:

	δ [ppm]	Multiplizität	[mol-%]
$(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$	20,1	sep	60
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	10,3	quim	5
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$	-1,2	qui	20
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{O}]^-$	-59,6	dsep	15

6.5.13 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ und 0,2 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$

In einem 50 ml Zweihalskolben wird Diethylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, (1,399 g; 19,1 mmol) zu gekühltem (0 °C) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, (7,529 g; 18,6 mmol) gegeben. Dabei ist Gasentwicklung und ein zweiphasiges Reaktionsgemisch zu beobachten. Tetramethylammoniumfluorid, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$, (0,315 g; 3,4 mmol) wird zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1,5 h bei 0 °C und 0,5 h bei RT gerührt. Danach ist eine braun gefärbte Suspension zu beobachten. Folgende Verbindungen sind ^{31}P -NMR-spektroskopisch zu detektieren:

Experimenteller Teil

	δ [ppm]	Multiplizität	[mol-%]
$(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$	20,4	sep	35
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	9,2	quim	5
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$	-1,7	qui	21
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{O}]^-$	-60,4	dsep	39

6.5.14 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ und $\text{Li}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$

In einem 100 ml Kolben wird Lithiumdiethylamid, $\text{Li}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$, (1,155 g; 14,6 mmol) in kleinen Portionen in gekühltem ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, (5,904 g; 14,6 mmol) suspendiert. Dabei ist eine exotherme Reaktion zu beobachten. Die braun gefärbte Reaktionssuspension wird erwärmt und 40 Minuten bei RT gerührt. Folgende Verbindungen sind ^{31}P -NMR-spektroskopisch zu detektieren:

	δ [ppm]	Multiplizität	[mol-%]
nicht charakterisiert	102,4	m	31
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$	-1,7	qui	56
nicht charakterisiert	-53,5	qui	6
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{O}]^-$	-60,0	dsep	7

6.5.15 Reaktion von $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{O}]$ und $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$

In einem 100 ml PFA-Kolben wird bei RT Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, (4,824 g; 11,9 mmol) in 20 ml Acetonitril emulgiert und Kaliumfluorid, KF, (0,704 g; 12,1 mmol) wird zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2,5 h bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Zu dieser gelb gefärbten Reaktionslösung (Zusammensetzung: $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{F})\text{O}]^-$ 93 %, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$ 7 %) wird bei RT Dibutylamin, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$, (1,547 g; 12,0 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird 22 h bei RT und 4 h bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Folgende Verbindungen sind ^{31}P -NMR-spektroskopisch zu detektieren:

	δ [ppm]	Multiplizität	[mol-%]
$[(C_2F_5)_2PO_2]^-$	-1,4	qui	12
$[(C_2F_5)_3P(F)O]^-$	-60,1	dsep	80
$[(C_2F_5)_2P(F)_2O]^-$	-63,3	tqui	8

6.5.16 Reaktion von $K[(C_2F_5)_3P(F)O]$ und $(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$

In einem 100 ml Kolben wird bei RT Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, (9,154 g; 22,7 mmol) in 20 ml Acetonitril emulgiert und anschließend wird Kaliumfluorid, KF, (1,315 g; 22,6 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 50 °C und 16 h bei RT gerührt. Zu dieser braun gefärbten Reaktionslösung (Zusammensetzung: $[(C_2F_5)_3P(F)O]^-$ 92 %, $[(C_2F_5)_2P(F)_2O]^-$ 1 %, $(C_2F_5)_3P=O$ 3 %, $[(C_2F_5)_2PO_2]^-$ 4 %) wird bei RT *N,N*-Diethyltrimethylsilylamin, $(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$, (3,294 g; 22,7 mmol) gegeben. Es ist Gasentwicklung und ein zweiphasiges Reaktionsgemisch zu beobachten. Dieses wird 1 h bei RT, 4 h bei 50 °C und 1,5 h bei 70 °C gerührt. Danach ist eine braun gefärbte Lösung zu beobachten. Folgende Verbindungen sind ^{31}P -NMR-spektroskopisch zu detektieren:

	δ [ppm]	Multiplizität	[mol-%]
$[(C_2F_5)_2PO_2]^-$	-1,3	qui	10
$[C_2F_5P(F)O_2]^-$	-8,8	dt	2
$[(C_2F_5)_3P(F)O]^-$	-60,0	dsep	71
$[(C_2F_5)_2P(F)_2O]^-$	-63,1	tqui	17

6.5.17 Reaktion von $[N(CH_3)_4][[(C_2F_5)_2P(F)_2O]$ und $(C_2H_5)_2NH$

In einem 100 ml Kolben wird bei RT Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, (6,344 g; 15,7 mmol) in 20 ml Acetonitril emulgiert und gekühlt (0 °C). Tetramethylammoniumfluorid, $[N(CH_3)_4]F$, (1,454 g; 15,6 mmol) wird zugegeben. Dabei ist Gasentwicklung zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei 0 °C gerührt. Zu dieser orange gefärbten Reaktionslösung (Zusammensetzung:

$[(C_2F_5)_2P(F)_2O]^-$ 49 %, nicht charakterisierte Verbindungen 51 %) wird bei 0 °C Diethylamin, $(C_2H_5)_2NH$, (1,107 g; 15,1 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird 1,5 h bei 0 °C gerührt. Folgende Verbindungen sind ^{31}P -NMR-spektroskopisch zu detektieren:

	δ [ppm]	Multiplizität	[mol-%]
nicht charakterisiert	-2,6	m	23
nicht charakterisiert	-8,7	m	29
$[(C_2F_5)_2P(F)_2O]^-$	-63,7	tqui	48

6.6 Synthesen von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureestern

6.6.1 Synthese und Kristallisation von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$

In einem 250 ml Kolben wird Kaliumfluorid, KF, (0,851 g; 14,6 mmol) in Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, (54,374 g; 134,6 mmol) suspendiert, gekühlt (0 °C) und anschließend wird Methanol, CH_3OH , (4,428 g; 138,2 mmol) zugegeben. Die klare und farblose Reaktionslösung wird 1,5 h bei 0 °C gerührt, erwärmt und 43 h bei RT gerührt. Durch Kondensation im Vakuum bei 30 °C und zweifacher fraktionierter Destillation unter verminderten Druck (Kopftemp.: 76 bis 78 °C bei 52 mbar) wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$, als klare und farblose Flüssigkeit (23,648 g; 74,8 mmol) in 56 %-iger Ausbeute und 98 %-iger Reinheit isoliert. Durch *in-situ*-Kristallzucht auf dem Diffraktometer können Kristalle erhalten werden, die für Röntgenbeugungsexperimente geeignet sind.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

1H : 4,24 (d, $^3J(^1H-^{31}P) = 11,1$ Hz, 3H)

^{19}F : -124,7 (m, 4F), -81,6 (m, 6F)

^{31}P : 10,0 (quim, $^2J(^{19}F-^{31}P) = 87,8$ Hz, 1P)

DSC

Kühlen: $T_{\text{onset}} = -94 \text{ °C}$ ($T_{\text{peak}} = -99 \text{ °C}$), exotherm ($\Delta H_m = 9,9 \text{ kJ/mol}$) → Kristallisation

Heizen: $T_{\text{onset}} = -55 \text{ °C}$ ($T_{\text{peak}} = -52 \text{ °C}$), endotherm ($\Delta H_m = -20,7 \text{ kJ/mol}$) → Schmelzen

Kristallstrukturbestimmung

Die Kristallstruktur von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ wird in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ gelöst und verfeinert. Die Positionen aller Wasserstoffatome werden idealgeometrisch generiert. Um der Fehlordnung der Pentafluorethyleinheiten gerecht zu werden, werden die Positionen der Kohlenstoff- und Fluoratome der C_2F_5 -Gruppen gesplittet. Die Abstände zwischen den Atomen C4-F10 und C2A-C4A werden auf $1,3500 \text{ Å}$ mit einer Standardabweichung von $0,05 \text{ Å}$ vorgegeben.

Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung:

Verbindung	Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$
empirische Formel	$\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_{10}\text{O}_2\text{P}$
molare Masse [g/mol]	316,04
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 12,010(2) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 5,7034(11) \text{ Å}$ $\beta = 103,68(3)^\circ$ $c = 15,947(3) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	1061,3(4)
Zahl der Formeleinheiten	4
berechnete Dichte [g/cm^3]	1,978
Messtemperatur [K]	178(2)

Experimenteller Teil

Messgerät	Stoe IPDS
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K $_{\alpha}$, $\lambda = 0,71073$
Absorptionskorrektur	keine
Absorptionskoeffizient [mm $^{-1}$]	0,395
$F(000)$	616
Kristallgröße [mm 3]	2,00 x 0,13 x 0,02
Messbereich [°]	$2,42 \leq \theta \leq 24,99$
	$-14 \leq h \leq 14$
Indexgrenzen	$-6 \leq k \leq 6$
	$-18 \leq l \leq 18$
Zahl der gemessenen Reflexe	13037
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1782 [$R(\text{int}) = 0,1199$]
Zahl der beobachteten Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	1409
Zahl der Reflexe / Parameter / Restraints	1782 / 292 / 2
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
GOOF	1,030
max. shift/su	0,000
endgültige R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0620$, $wR_2 = 0,1314^a$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0722$, $wR_2 = 0,1353$
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e/Å 3]	0,348 / -0,271

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

6.6.2 Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureethylester, $(C_2F_5)_2P(O)OC_2H_5$

In einem 100 ml Kolben wird Kaliumfluorid, KF, (0,515 g; 8,9 mmol) in Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, (33,023 g; 81,7 mmol) suspendiert, gekühlt (0 °C) und anschließend wird Ethanol, C_2H_5OH , (3,838 g; 83,3 mmol) zugegeben. Die klare und farblose Reaktionslösung wird 1 h bei 0 °C und 20,5 h bei RT gerührt. Durch Kondensation im Vakuum bei 25 °C und anschließender fraktionierter Destillation bei verminderten Druck (Kopftemp.: 69 bis 70 °C bei 38 mbar) wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureethylester, $(C_2F_5)_2P(O)OC_2H_5$, als klare und farblose Flüssigkeit (16,041 g; 48,6 mmol) in 59 %-iger Ausbeute und 98 %-iger Reinheit isoliert.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

1H : 1,50 (t, $^3J(^1H-^1H) = 7,1$ Hz, 3H), 4,68 (dq, $^3J(^1H-^{31}P) = 8,3$ Hz, $^3J(^1H-^1H) = 7,1$ Hz, 2H)

^{19}F : -124,8 (m, 4F), -81,5 (m, 6F)

^{31}P : 8,4 (quim, $^2J(^{19}F-^{31}P) = 87,8$ Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (21,83), H (1,53)

Experimentell [%]: C (21,27), H (1,32)

$C_6H_5F_{10}O_2P$

DTA

T_{onset} = n.b. ($T_{peak} = 71$ °C), endotherm → Sieden

TGA

Massenänderung: -95 % ($T_{peak} = 71$ °C)

6.6.3 Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurepentadeuteroethylester, $(C_2F_5)_2P(O)OC_2D_5$

In einem 100 ml Kolben wird Kaliumfluorid, KF, (0,105 g; 1,8 mmol) in gekühltem (0 °C) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, (6,727 g; 16,7 mmol) suspendiert

und anschließend wird Hexadeuteroethanol, C_2D_5OD , (0,928 g; 17,8 mmol) zugegeben. Die klare und farblose Reaktionslösung wird 1 h bei 0 °C und 5 h bei RT gerührt. Durch Kondensation im Vakuum bei RT wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurepentadeuteroethylester, $(C_2F_5)_2P(O)OC_2D_5$, als klare und farblose Flüssigkeit (4,401 g; 13,1 mmol) in 78 %-iger Ausbeute und 96 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN -Film, δ in ppm)

^{19}F : -126,2 (m, 4F), -82,9 (m, 6F)

^{31}P : 8,3 (quim, $^2J(^{19}F-^{31}P) = 88,1$ Hz, 1P)

6.6.4 Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-9-decylester, $(C_2F_5)_2P(O)O(CH_2)_8CH=CH_2$

In einem 100 ml Kolben wird Kaliumfluorid, KF, (0,138 g; 2,4 mmol) in Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, (9,264 g; 22,9 mmol) suspendiert und anschließend wird 9-Decen-1-ol, $CH_2=CH(CH_2)_8OH$, (3,387 g; 21,7 mmol) zugegeben. Durch eine exotherme Reaktion erwärmt sich das Reaktionsgemisch und wird gekühlt (0 °C). Nach vollständiger Zugabe wird die orange gefärbte Reaktionslösung 20 h bei RT gerührt. Durch fraktionierter Destillation bei verminderten Druck (Kopftemp.: 70 bis 74 °C bei $2,5 \cdot 10^{-1}$ mbar) wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-9-decylester, $(C_2F_5)_2P(O)O(CH_2)_8CH=CH_2$, als klare und farblose Flüssigkeit (4,658 g; 10,6 mmol) in 49 %-iger Ausbeute und 94 %-iger Reinheit isoliert.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

1H : 1,34 (m, 10H), 1,82 (m, 2H), 2,07 (m, 2H), 4,61 (dt, $^3J(^1H-^{31}P) = 7,3$ Hz, $^3J(^1H-^1H) = 6,4$ Hz 2H), 4,94 (dm, $^3J_{cis}(^1H-^1H) = 10,2$ Hz, 1H), 5,02 (dm, $^3J_{trans}(^1H-^1H) = 17,1$ Hz, 1H), 5,85 (m, 1H)

^{19}F : -122,7 (m, 4F), -79,5 (m, 6F)

^{31}P : 7,5 (quim, $^2J(^{19}F-^{31}P) = 88,0$ Hz, 1P)

6.6.5 Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurepropargylester, $(C_2F_5)_2P(O)OCH_2C\equiv CH$

In einem 100 ml Kolben wird Kaliumfluorid, KF, (0,262 g; 4,5 mmol) in gekühltem (0 °C) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, (14,930 g; 37,0 mmol) suspendiert und anschließend wird Propargylalkohol, $CH\equiv CCH_2OH$, (2,055 g; 36,7 mmol) zugegeben. Die gelb gefärbte Reaktionslösung wird langsam (innerhalb von 6 h) erwärmt und 19,5 h bei RT gerührt. Flüchtige Komponenten werden im Vakuum bei 0 °C entfernt. Durch Kondensation im Vakuum bei RT wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurepropargylester, $(C_2F_5)_2P(O)OCH_2C\equiv CH$, als klare und farblose Flüssigkeit (7,831 g; 23,0 mmol) in 63 %-iger Ausbeute und 95 %-iger Reinheit isoliert. Nach wenigen Minuten bei RT färbt sich der Ester braun und wird daher bei 3 °C gelagert.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN -Film, δ in ppm)

1H : 2,29 (m, 1H), 4,48 (dd, $^3J(^1H-^{31}P) = 10,3$ Hz, $^4J(^1H-^1H) = 2,2$ Hz, 2H)

^{19}F : -125,4 (m, 4F), -82,5 (m, 6F)

^{31}P : 10,1 (quim, $^2J(^{19}F-^{31}P) = 90,6$ Hz, 1P)

6.6.6 Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-2-(allyloxy)ethylester, $(C_2F_5)_2P(O)OCH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$

In einem 100 ml Kolben wird Kaliumfluorid, KF, (0,277 g; 4,8 mmol) in gekühltem (0 °C) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, (16,783 g; 41,5 mmol) suspendiert und anschließend wird 2-Allyloxyethanol, $CH_2=CHCH_2OCH_2CH_2OH$, (4,188 g; 41,0 mmol) zugegeben. Die zweiphasige Reaktions suspension wird 3 h bei 0 °C und 20 h bei RT gerührt. Danach ist eine klare, gelb gefärbte Reaktionslösung zu beobachten. Durch Kondensation im Vakuum bei RT bis 50 °C (ab 40 °C ist Zersetzung zu beobachten!) und anschließender fraktionierter Destillation bei verminderten Druck (Kopftemp.: 40 bis 42 °C bei $4 \cdot 10^{-3}$ mbar) wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-2-(allyloxy)ethylester, $(C_2F_5)_2P(O)OCH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$, als klare und farblose Flüssigkeit (7,083 g; 18,3 mmol) in 45 %-iger Ausbeute und 96 %-iger Reinheit isoliert. Das Produkt wird bei -20 °C gelagert.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 3,75 (m, 2H), 4,04 (dm, ³J(¹H-¹H) = 5,5 Hz, 2H), 4,69 (m, 2H), 5,21 (dm, ³J_{cis}(¹H-¹H) = 10,5 Hz, 1H), 5,31 (dm, ³J_{trans}(¹H-¹H) = 17,1 Hz, 1H), 5,93 (m, 1H)

¹⁹F: -124,4 (m, 4F), -81,3 (m, 6F)

³¹P: 8,8 (quim, ²J(¹⁹F-³¹P) = 88,4 Hz, 1P)

6.6.7 Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-3-brompropylester, (C₂F₅)₂P(O)OCH₂CH₂CH₂Br

In einem 100 ml Kolben wird Kaliumfluorid, KF, (0,227 g; 3,9 mmol) in gekühltem (0 °C) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, (C₂F₅)₃P=O, (13,773 g; 34,1 mmol) suspendiert und anschließend wird schwach gelb gefärbtes 3-Brompropan-1-ol, BrCH₂CH₂CH₂OH, (4,790 g; 34,5 mmol) zugegeben. Die zweiphasige Reaktionssuspension wird erwärmt und 20 h bei RT gerührt. Danach ist eine einphasige, schwach rosa gefärbte Reaktionssuspension zu beobachten. Durch Kondensation im Vakuum bei RT und anschließender zweifacher fraktionierter Destillation bei verminderten Druck (Kopftemp.: 76 bis 78 °C bei 7,6 mbar) wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-3-brompropylester, (C₂F₅)₂P(O)OCH₂CH₂CH₂Br, als klare und farblose Flüssigkeit (5,137 g; 12,1 mmol) in 35 %-iger Ausbeute und 96 %-iger Reinheit isoliert.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 2,36 (quim, ³J(¹H-¹H) = 6,2 Hz, 2H), 3,56 (t, ³J(¹H-¹H) = 6,4 Hz, 2H), 4,74 (dt, ³J(¹H-³¹P) = 6,8 Hz, ³J(¹H-¹H) = 6,0 Hz, 2H)

¹⁹F: -124,3 (m, 4F), -81,2 (m, 6F)

³¹P: 8,9 (quim, ²J(¹⁹F-³¹P) = 88,5 Hz, 1P)

6.6.8 Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorpentylester, (C₂F₅)₂P(O)OCH₂CF₂CF₂CF₂CF₂H

In einem 100 ml Kolben wird Kaliumfluorid, KF, (0,185 g; 3,2 mmol) in gekühltem (0 °C) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, (C₂F₅)₃P=O, (9,957 g; 24,6 mmol) suspendiert und anschließend wird 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorpentan-1-ol, CF₂HCF₂CF₂CF₂CH₂OH, (5,491 g; 23,7 mmol) zugegeben. Die Reaktionssuspension

wird erwärmt und 46,5 h bei RT gerührt. Danach ist eine schwach gelb gefärbte Reaktionssuspension zu beobachten. Durch Kondensation im Vakuum bei RT bis 60 °C und anschließender fraktionierter Destillation bei verminderten Druck (Kopftemp.: 31 bis 32 °C bei $6 \cdot 10^{-3}$ mbar) wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorpentylester, $(C_2F_5)_2P(O)OCH_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$, als klare und farblose Flüssigkeit (1,603 g; 3,1 mmol) in 13 %-iger Ausbeute und 98 %-iger Reinheit isoliert.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

1H : 5,11 (td, $^3J(^1H-^{19}F) = 12,9$ Hz, $^3J(^1H-^{31}P) = 8,0$ Hz, 2H), 6,44 (tt, $^2J(^1H-^{19}F) = 51,1$ Hz, $^3J(^1H-^{19}F) = 5,3$ Hz, 1H)

^{19}F : -139,4 (dm, $^2J(^1H-^{19}F) = 51,1$ Hz, 2F), -130,7 (m, 2F), -125,5 (m, 2F), -123,8 (m, 4F), -121,7 (m, 2F), -81,3 (m, 6F)

^{31}P : 10,6 (quim, $^2J(^{19}F-^{31}P) = 92,2$ Hz, 1P)

6.6.9 Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-2-(2',2',2'-trifluorethoxy)ethylester, $(C_2F_5)_2P(O)OCH_2CH_2OCH_2CF_3$

In einem 100 ml Kolben wird Kaliumfluorid, KF, (0,228 g; 3,9 mmol) in Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, (14,697 g; 36,4 mmol) suspendiert, gekühlt (0 °C) und anschließend wird 2-(2',2',2'-Trifluorethoxy)ethanol, $CF_3CH_2OCH_2CH_2OH$, (5,184 g; 36,0 mmol) zugegeben. Die Reaktionssuspension wird 2 h bei 0 °C und 21,5 h bei RT gerührt. Danach ist eine schwach gelb gefärbte Reaktionssuspension zu beobachten. Durch Kondensation im Vakuum bei 70 °C und anschließender fraktionierter Destillation bei verminderten Druck (Kopftemp.: 27 bis 28 °C bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-2-(2',2',2'-trifluorethoxy)ethylester, $(C_2F_5)_2P(O)OCH_2CH_2OCH_2CF_3$, als klare und farblose Flüssigkeit (6,041 g; 14,1 mmol) in 39 %-iger Ausbeute und 96 %-iger Reinheit isoliert. Nach wenigen Minuten ist Zersetzung zu beobachten. Das Produkt wird bei -20 °C gelagert.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

1H : 3,95 (m, 2H), 4,01 (q, $^3J(^1H-^{19}F) = 8,9$ Hz, 2H), 4,70 (m, 2H)

^{19}F : -124,5 (m, 4F), -81,3 (m, 6F), -75,3 (t, $^3J(^1H-^{19}F) = 8,9$ Hz, 3F)

^{31}P : 9,0 (quim, $^2J(^{19}F-^{31}P) = 88,6$ Hz, 1P)

6.6.10 Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurephenylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$

In einem 100 ml Kolben wird Kaliumfluorid, KF, (0,122 g; 2,1 mmol) in gekühltem (0 °C) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, (7,378 g; 18,3 mmol) suspendiert und anschließend wird Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, (1,797 g; 19,1 mmol) zugegeben. Die Reaktionssuspension wird erwärmt und 4,5 h bei 80 °C gerührt. Danach ist eine schwach braun gefärbte Reaktionssuspension zu beobachten. Durch Kondensation im Vakuum bei RT bis 40 °C wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurephenylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$, als klare und farblose Flüssigkeit (3,127 g; 8,3 mmol) in 45 %-iger Ausbeute und 90 %-iger Reinheit isoliert.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN -Film, δ in ppm)

^1H : 6,29 (m, 5H)

^{19}F : -124,8 (m, 4F), -82,4 (m, 6F)

^{31}P : 4,5 (quim, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 91,1$ Hz, 1P)

6.6.11 Synthese von Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäureethylester, $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$

In einem 100 ml Kolben wird Kaliumfluorid, KF, (0,158 g; 2,7 mmol) in gekühltem (0 °C) Tris(nonafluorbutyl)phosphinoxid, $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{P}=\text{O}$, (18,574 g; 26,4 mmol) suspendiert und anschließend wird Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, (1,256 g; 27,3 mmol) zugegeben. Die klare und farblose Reaktionslösung wird 2 h bei 0 °C und 64,5 h bei RT gerührt und im Vakuum bei RT und 40 bis 50 °C kondensiert. Durch fraktionierter Destillation bei verminderten Druck (Kopftemp.: 40 bis 41 °C bei $4,3 \cdot 10^{-2}$ mbar) des Kondensates, dass bei 40 bis 50 °C erhalten wird, wird Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäureethylester, $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$, als klare und farblose Flüssigkeit (4,817 g; 9,1 mmol) in 34 %-iger Ausbeute und 82 %-iger Reinheit isoliert.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN -Film, δ in ppm)

^1H : 0,64 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,1$ Hz, 3H), 3,78 (dq, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = ^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,6$ Hz, 2H)

^{19}F : -128,4 (tm, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 13,7$ Hz, 4F), -122,2 (m, 8F), -84,0 (tm, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 9,7$ Hz, 6F)

^{31}P : 8,8 (quim, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 90,0$ Hz, 1P)

6.7 Reaktionen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureestern

6.7.1 Stabilitätsuntersuchungen von $(R_F)_2P(O)OR$

Proben von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$, $(C_2F_5)_2P(O)OC_2H_5$, $(C_2F_5)_2P(O)OC_2D_5$, $(C_2F_5)_2P(O)OCH_2C\equiv CH$, $(C_2F_5)_2P(O)OC_6H_5$ und $(C_4F_9)_2P(O)OC_2H_5$ werden in 3 mm FEP-Reaktoren bei RT in einer Argonatmosphäre gelagert. Die Anteile der entsprechenden Ester werden in unregelmäßigen Zeitintervallen von mehreren Tagen mittels 1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Lagerzeit [d]	$(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$ [mol-%]
0	98,3
6	93,4
37	77,7
85	59,0

Lagerzeit [d]	$(C_2F_5)_2P(O)OC_2H_5$ [mol-%]
0	97,9
13	87,4
19	84,5
50	72,8
98	58,6

Lagerzeit [d]	$(C_2F_5)_2P(O)OC_2D_5$ [mol-%]
0	95,7
1	91,9
12	86,4
37	76,6
65	65,5
91	54,9

Lagerzeit [d]	$(C_2F_5)_2P(O)OCH_2C\equiv CH$ [mol-%]
0	95,5
1	93,3
5	91,8
30	85,1
42	80,2
65	69,1
111	48,1

Lagerzeit [d]	(C ₂ F ₅) ₂ P(O)OC ₆ H ₅ [mol-%]	Lagerzeit [d]	(C ₄ F ₉) ₂ P(O)OC ₂ H ₅ [mol-%]
0	97,4	0	95,5
4	96,4	1	93,3
12	87,8	5	91,8
31	85,9	30	85,1
56	78,7	42	80,2
84	73,8	65	69,1
110	68,0	111	48,1

6.7.2 Reaktion von (C₂F₅)₂P(O)OCH₃ und C₆H₅NHNH₂

Die Reaktion wird mit nicht-stöchiometrischen Mengen durchgeführt. In einem 3 mm FEP-Reaktor wird bei RT Phenylhydrazin, C₆H₅NHNH₂, zu Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, (C₂F₅)₂P(O)OCH₃, gegeben. In einer exothermen Reaktion bildet sich schnell eine gelb gefärbte, höher viskose Flüssigkeit, die in CD₃CN löslich ist. Die Bildung des entsprechenden Salzes, [C₆H₅NHN(CH₃)H₂][(C₂F₅)₂PO₂], ist NMR-spektroskopisch zu detektieren.

6.7.3 Reaktion von (C₂F₅)₂P(O)OCH₃ und C₆H₅SCH₃

Die Reaktion wird mit nicht-stöchiometrischen Mengen durchgeführt. In einem 3 mm FEP-Reaktor wird bei 0 °C Thioanisol, C₆H₅SCH₃, zu Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, (C₂F₅)₂P(O)OCH₃, gegeben. Sowohl bei 0 °C als auch bei RT sind zwei farblose und klare Phasen zu beobachten. Bei 50 °C ist eine einphasige, farblose und höher viskose Flüssigkeit zu beobachten. Die Bildung des entsprechenden Salzes, [(CH₃)₂SC₆H₅][(C₂F₅)₂PO₂], ist NMR-spektroskopisch zu detektieren.

6.7.4 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ und $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

In einem 25 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, (3,988 g; 12,6 mmol) zu gekühltem (0 °C) Diphenylsulfid, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, (2,401 g; 12,9 mmol) gegeben. Es sind zwei Phasen zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wird erwärmt und insgesamt 14 h bei 40 °C gerührt. In dieser Zeit werden zu definierten Zeitpunkten die Stoffmengenanteile von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)\text{PO}_2]$ im Reaktionsgemisch mittels ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt. Vor jeder Probenentnahme wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt. In der oberen Phase ist zu jedem Zeitpunkt hauptsächlich Diphenylsulfid zu detektieren. Nach 9,5 h bei 40 °C ist ein einphasiges Reaktionsgemisch zu beobachten.

Reaktionszeit [h]	Stoffmengenanteil	
	$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)\text{PO}_2]$
0	1	0
0,25	0,978	0,022
0,5	0,963	0,037
1	0,930	0,070
1,5	0,896	0,104
2,5	0,829	0,171
3,5	0,758	0,242
4,5	0,671	0,329
5,5	0,534	0,466
6,5	0,404	0,596
7,5	0,240	0,76
9,5	0,069	0,931
11,5	0,026	0,974
14	0,009	0,991

6.7.5 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ und $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

In einem 25 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, (2,040 g; 6,5 mmol) zu gekühltem (0 °C) Triethylphosphit, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, (0,886 g; 5,3 mmol) gegeben. Die klare und farblose Reaktionslösung wird 30 Minuten bei 0 °C und 63 h bei RT gerührt. Folgende Zusammensetzung der Reaktionslösung wird mittels ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt: $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3]^+$ 20 mol-%, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$ 27 mol-%, $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 25 mol-%, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ 25 mol-%, Verunreinigungen aus Edukten 3 mol-%.

6.7.6 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$

In einem 25 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, (1,961 g; 6,2 mmol) zu gekühltem (0 °C) Triethylphosphat, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$, (0,961 g; 5,3 mmol) gegeben. Die klare und farblose Reaktionslösung wird 40 Minuten bei 0 °C gerührt, erwärmt und 60 h bei RT gerührt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer färbt sich die Reaktionslösung schwach orange. Folgende Zusammensetzung der Reaktionslösung wird mittels ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 21 mol-%, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ 4 mol-%, $(\text{CH}_3\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}=\text{O}$ 22 mol-%, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ 37 mol-%, weitere Phosphorspezies 13 mol-%, Verunreinigungen aus Edukten 3 mol-%.

6.7.7 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$

a)

In einem 25 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester (1,800 g; 5,7 mmol) bei RT zu Triphenylphosphat (1,708 g; 5,2 mmol), das in 10 ml Dichlormethan gelöst ist, gegeben. Diese farblose und klare Reaktionslösung wird insgesamt 17 h bei RT gerührt.

b)

In einem 10 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester (0,922 g; 2,9 mmol) bei RT zu Triphenylphosphat (0,820 g; 2,5 mmol) gegeben. Die farblose Reaktionssuspension wird erwärmt, wobei der Feststoff schmilzt und ein zweiphasiges Reaktionsgemisch zu beobachten ist. Dieses wird insgesamt 12 h bei 75 °C gerührt.

Bei beiden Versuchen kann NMR-spektroskopisch keine Umsetzung detektiert werden.

6.7.8 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ und $[\text{EMIM}]\text{Cl}$

In einem 10 ml Kolben wird 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid, $[\text{EMIM}]\text{Cl}$, (0,304 g; 2,1 mmol) in *n*-Hexan (ca. 8 ml) suspendiert, gekühlt (0 °C) und anschließend wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, (0,676 g; 2,1 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird erwärmt und 26 h bei RT gerührt. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT wird 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[\text{EMIM}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, (0,860 g; 2,1 mmol) als hoch viskose, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit in quantitativer Ausbeute und 99 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

^1H : 1,47 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,3$ Hz, 3H), 3,85 (s, 3H), 4,20 (q, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,3$ Hz, 2H), 7,41 (dm, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1,8$ Hz, 1H), 7,47 (dm, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1,8$ Hz, 1H), 8,77 (s, 1H)

^{19}F : -126,2 (d, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 66,8$ Hz, 4F), -81,5 (m, 6F)

^{31}P : -1,4 (quim, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 66,9$ Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (29,14), H (2,69), N (6,80)

Experimentell [%]: C (28,46), H (2,58), N (7,11)

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$

DSC

$T_{\text{onset}} = 16$ °C ($T_{\text{peak}} = 21$ °C), endotherm → Schmelzen

$T_{\text{onset}} = 334$ °C ($T_{\text{peak}} = 368$ °C), endotherm → Zersetzung

6.7.9 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ und MPL

In einem 100 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$, (6,937 g; 21,0 mmol) langsam (innerhalb von 30 Minuten) zu gekühltem (0 °C) 1-Methylpyrrolidin, MPL, (1,791 g; 21,0 mmol) zugetropft. In einer

exothermen Reaktion bildet sich ein gelb gefärbter Feststoff, der nach vollständiger Zugabe des Esters erwärmt und 45 Minuten bei RT gerührt wird. Die Bildung des entsprechenden Salzes, [EMPL][$(C_2F_5)_2PO_2$], ist NMR-spektroskopisch zu detektieren.

6.7.10 Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OC_2H_5$ und $C_6H_5NHNH_2$

Die Reaktion wird mit nicht-stöchiometrischen Mengen durchgeführt. In einem 3 mm FEP-Reaktor wird bei RT Phenylhydrazin, $C_6H_5NHNH_2$, zu Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureethylester, $(C_2F_5)_2P(O)OC_2H_5$, gegeben. In einer exothermen Reaktion bildet sich schnell eine gelb gefärbte, höher viskose Flüssigkeit, die in CD_3CN löslich ist. Die Bildung des entsprechenden Salzes, $[C_6H_5NHN(C_2H_5)H_2][(C_2F_5)_2PO_2]$, ist NMR-spektroskopisch zu detektieren.

6.7.11 Reaktion von $(C_2F_5)_2P(O)OC_2H_5$ und $S(C_6H_5)_2$

In einem 25 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureethylester, $(C_2F_5)_2P(O)OC_2H_5$, (2,909 g; 8,8 mmol) zu gekühltem (0 °C) Diphenylsulfid, $S(C_6H_5)_2$, (1,642 g; 8,8 mmol) gegeben. Es sind zwei Phasen zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wird erwärmt und insgesamt 86 h bei 40 °C gerührt. In dieser Zeit werden zu definierten Zeitpunkten die Anteile von $(C_2F_5)_2P(O)OC_2H_5$ und $[(C_6H_5)_2SC_2H_5][(C_2F_5)PO_2]$ im Reaktionsgemisch mittels 1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt. Vor jeder Probenentnahme wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt. In der oberen Phase ist zu jedem Zeitpunkt hauptsächlich Diphenylsulfid zu detektieren.

Reaktionszeit [h]	$(C_2F_5)_2P(O)OC_2H_5$ [mol-%]	$[(C_6H_5)_2SC_2H_5][(C_2F_5)PO_2]$ [mol-%]
0,25	98,6	0,1
0,5	98,6	0,5
1	98,0	1,0
1,5	97,5	1,5

Experimenteller Teil

2,5	97,6	2,3
3,5	96,9	3,2
4,5	95,9	4,1
6,5	94,2	5,8
8,5	93,0	7,0
10,5	91,5	8,5
12,5	90,0	10,0
14,5	87,8	12,3
16,5	86,0	14,0
18	84,5	15,6
20	82,0	18,0
22	80,2	19,8
48	57,6	42,4
64	35,2	64,8
86	22,8	77,2

6.7.12 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ und $\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$

In einem 50 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$, (2,442 g; 7,4 mmol) zu gekühltem (0 °C) Dibutylether, $\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, (0,852 g; 6,5 mmol) gegeben. Die klare und farblose Reaktionslösung wird erwärmt und insgesamt 1,5 h bei 40 °C, 8 h bei 50 °C und 6 h bei 70 °C gerührt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer färbt sich die Reaktionslösung orange. Eine Umsetzung ist NMR-spektroskopisch nicht zu detektieren.

6.7.13 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{D}_5$ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$

In einem 10 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurepentadeuteroethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{D}_5$, (2,509

g; 7,5 mmol) zu gekühltem (0 °C) Triethylphosphat, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$, (1,138; 6,2 mmol) gegeben. Die klare und farblose Reaktionslösung wird insgesamt 1 h bei 0 °C, 36,5 h bei RT und 10 h bei 40 °C gerührt. Die Bildung des Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureethylesters, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$, ist NMR-spektroskopisch zu detektieren.

6.7.14 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2$ und $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$

In einem Glas-NMR-Röhrchen wird Trioctylamin, $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, (0,516 g; 1,5 mmol) bei RT zu Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuredec-9-enylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2$, (0,651 g; 1,5 mmol) gegeben und gut durchmischt. Es ist eine klare und farblose Lösung zu beobachten. Die Bildung des entsprechenden Salzes, $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, ist NMR-spektroskopisch zu detektieren.

6.7.15 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2$ und $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$

In einem Glas-NMR-Röhrchen wird Tributylphosphan, $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, (0,365 g; 1,8 mmol) bei RT zu Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuredec-9-enylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2$, (0,777 g; 1,8 mmol) gegeben und gut durchmischt. Es ist eine exotherme Reaktion und eine klare und farblose Lösung zu beobachten. Die Bildung des entsprechenden Salzes, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, ist NMR-spektroskopisch zu detektieren.

6.7.16 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ und $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

In einem 50 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-2-(allyloxy)ethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, (3,626 g; 9,4 mmol) zu gekühltem (0 °C) Diethylether, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (0,668 g; 9,0 mmol) gegeben. Die klare und farblose Reaktionslösung wird 40 Minuten bei 0 °C gerührt, erwärmt und ca. 16 h bei RT gelagert. Die Bildung des entsprechenden Salzes, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, ist NMR-spektroskopisch nicht zu detektieren.

6.7.17 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ und $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$

In einem Glas-NMR-Röhrchen wird Tributylphosphan, $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, (0,246 g; 1,2 mmol) bei RT zu Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-3-brompropylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, (0,504 g; 1,2 mmol) gegeben und gut durchmischt. Es ist eine exotherme Reaktion und eine klare und farblose Lösung zu beobachten. Die Bildung des entsprechenden Salzes, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, ist NMR-spektroskopisch zu detektieren.

6.7.18 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ und $\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$

In einem 10 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-3-brompropylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, (3,228 g; 7,6 mmol) zu gekühltem (0 °C) Dibutylether, $\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, (1,036 g; 8,0 mmol) gegeben. Die klare und farblose Reaktionslösung wird erwärmt und 1,5 h bei 90 °C gerührt. Danach ist die Lösung braun gefärbt. Die Bildung des entsprechenden Salzes, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, ist NMR-spektroskopisch nicht zu detektieren.

6.7.19 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$ und MIM

In einem 10 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurephenylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$, (2,552 g; 6,7 mmol) zu gekühltem (0 °C) 1-Methylimidazol, MIM, (0,551 g; 6,7 mmol) gegeben. Die orange gefärbte Lösung wird erwärmt und insgesamt 5,5 h bei 40 °C und 9 h bei 90 °C gerührt. Danach ist die Reaktionslösung braun gefärbt. Die Bildung des entsprechenden Salzes, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{MIM}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, ist NMR-spektroskopisch nicht zu detektieren.

6.8 Reaktionen mit Alkylierungsmitteln

6.8.1 Reaktion von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ und $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

In einem 25 ml Kolben wird Methyltriflat, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$, (2,219 g; 13,5 mmol) zu gekühltem (0 °C) Diphenylsulfid, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, (2,229 g; 12,0 mmol) gegeben. Das farblose zweiphasige Reaktionsgemisch wird 2 h bei 0 °C gerührt. Dabei bildet sich

ein farbloser Feststoff, der 1 h bei RT gerührt wird. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT wird Methyl-diphenylsulfoniumtriflat, $[(C_6H_5)_2SCH_3][CF_3SO_3]$, als farbloser Feststoff (3,468 g; 10,0 mmol) in 83 %-iger Ausbeute und 94 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

1H : 3,59 (s, 3H), 7,73 (tm, $^3J(^1H-^1H) = 7,4$ Hz, 4H), 7,81 (tm, $^3J(^1H-^1H) = 7,5$ Hz, 2H), 7,87 (dm, $^3J(^1H-^1H) = 7,5$ Hz, 4H)

^{19}F : -79,3 (s, 3F)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (47,99), H (3,74), S (18,30)

Experimentell [%]: C (49,99), H (3,78), S (18,69)

$C_{14}H_{13}F_3O_3S_2$

DSC

$T_{onset} = 80$ °C ($T_{peak} = 91$ °C), endotherm \rightarrow Schmelzen

$T_{onset} = 222$ °C ($T_{peak} = 262$ °C), endotherm \rightarrow Zersetzung

6.8.2 Reaktion von $CF_3SO_3CH_3$ und $O(C_4H_9)_2$

In einem 3 mm FEP-Reaktor wird Dibutylether, $O(C_4H_9)_2$, (0,270 g; 2,1 mmol) zu gekühltem (-80 °C) Methyltriflat, $CF_3SO_3CH_3$, (0,286 g; 1,7 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird erwärmt (50 °C) und gut durchmischt. In der farblosen Reaktionslösung ist NMR-spektroskopisch teilweise die Bildung des entsprechenden Salzes, $[(C_4H_9)_2OCH_3][CF_3SO_3]$, zu detektieren.

6.8.3 Reaktion von $(CH_3O)_2SO_2$ und $S(C_6H_5)_2$

In einem 25 ml Kolben wird Dimethylsulfat, $(CH_3O)_2SO_2$, (2,285 g; 18,1 mmol) zu gekühltem (0 °C) Diphenylsulfid, $S(C_6H_5)_2$, (2,958 g; 15,9 mmol) gegeben. Die klare und farblose Reaktionslösung wird erwärmt und insgesamt 57 h bei 40 °C gerührt. In dieser Zeit werden zu definierten Zeitpunkten die Stoffmengenanteile von $(CH_3O)_2SO_2$ und $[(C_6H_5)_2SCH_3][CH_3OSO_2]$ im Reaktionsgemisch mittels 1H -NMR-

Spektroskopie bestimmt. Vor jeder Probenentnahme wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt.

Reaktionszeit [h]	Stoffmengenanteil (CH ₃ O) ₂ SO ₂	Stoffmengenanteil [(C ₆ H ₅) ₂ SCH ₃] [CH ₃ OSO ₂]
0	1	0
1	0,997	0,003
3	0,975	0,025
5	0,969	0,031
7	0,949	0,051
23	0,902	0,098
25	0,894	0,106
27	0,880	0,120
29	0,867	0,133
47	0,788	0,212
51	0,769	0,231
53,5	0,754	0,246
57	0,732	0,268

6.8.4 Reaktion von CF₃C(O)OCH₃ und S(C₆H₅)₂

In einem 25 ml Kolben wird Trifluoressigsäuremethylester, CF₃C(O)OCH₃, (3,466 g; 27,1 mmol) zu gekühltem (0 °C) Diphenylsulfid, S(C₆H₅)₂, (4,804 g; 25,8 mmol) gegeben. Es sind zwei Phasen zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wird erwärmt und insgesamt 118 h bei 40 °C gerührt. In dieser Zeit werden zu definierten Zeitpunkten die Stoffmengenanteile von CF₃C(O)OCH₃ und [(C₆H₅)₂SCH₃][CF₃CO₂] im Reaktionsgemisch mittels ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie bestimmt. Vor jeder Probenentnahme wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt.

Reaktionszeit [h]	Stoffmengenanteil	
	$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	$\text{[(C}_6\text{H}_5)_2\text{SCH}_3]$ $[\text{CF}_3\text{CO}_2]$
0	1	0
12	0,992	0,008
19	0,987	0,013
35	0,973	0,027
41	0,959	0,041
48	0,935	0,065
69	0,929	0,071
93	0,921	0,079
118	0,823	0,177

6.9. Synthesen von Ionischen Flüssigkeiten mit Bis(perfluoralkyl)phosphinanionen

6.9.1 Synthese und Kristallisation von 1,3-Dimethylimidazolium-bis(pentafluorethyl)phosphinat, $[\text{MMIM}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$

In einem 25 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, (1,870 g; 5,9 mmol) langsam zu gekühltem (0 °C) 1-Methylimidazol, MIM, (0,424 g; 5,2 mmol) zugetropft. In einer exothermen Reaktion bildet sich schnell ein farbloser Feststoff, der erwärmt (RT), in *n*-Hexan (3,5 ml) suspendiert und 30 Minuten bei RT gerührt wird. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei 25 °C wird 1,3-Dimethylimidazoliumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[\text{MMIM}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, (1,982 g; 5,0 mmol) als farbloser Feststoff in 96 %-iger Ausbeute und 97 %-iger Reinheit erhalten. Während der Lagerung bei RT wird der Feststoff flüssig und rekristallisiert. So können Kristalle erhalten werden, die für Röntgenbeugungsexperimente geeignet sind.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 3,84 (s, 6H), 7,36 (d, ⁴J(¹H-¹H) = 1,5 Hz, 2H), 8,55 (s, 1H)

¹⁹F: -126,2 (d, ²J(¹⁹F-³¹P) = 65,7 Hz, 4F), -81,5 (m, 6F)

³¹P: -1,5 (quim, ²J(¹⁹F-³¹P) = 65,8 Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (27,15), H (2,28), N (7,04)

Experimentell [%]: C (27,02), H (2,20), N (6,80)

C₉H₉F₁₀N₂O₂P

DTA

T_{onset} = n.b. (T_{peak} = 54 °C), endotherm → Schmelzen

T_{onset} = 355 °C (T_{peak} = 389 °C), exotherm → Zersetzung

TGA

Massenänderung: -91 % (T_{peak} = 389 °C)

Kristallstrukturbestimmung

Die Kristallstruktur von [MMIM][(C₂F₅)₂PO₂] wird in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c gelöst und verfeinert. Die Positionen aller Wasserstoffatome werden idealgeometrisch generiert.

Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung:

Verbindung	1,3-Dimethylimidazolium- bis(pentafluorethyl)phosphinat, [MMIM][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]
empirische Formel	C ₉ H ₉ F ₁₀ N ₂ O ₂ P
molare Masse [g/mol]	398,15
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	monoklin

Experimenteller Teil

Raumgruppe	$P2_1/c$
	$a = 7,1343(14) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
Gitterparameter	$b = 13,153(3) \text{ \AA}$ $\beta = 99,01(3)^\circ$
	$c = 15,892(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	1472,9(5)
Zahl der Formeleinheiten	4
berechnete Dichte [g/cm^3]	1,795
Messtemperatur [K]	123(2)
Messgerät	Stoe IPDS
Strahlung und Wellenlänge [\AA]	Mo-K $_{\alpha}$, $\lambda = 0,71073$
Absorptionskorrektur	keine
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,309
$F(000)$	792
Kristallgröße [mm^3]	0,83 x 0,27 x 0,03
Messbereich [$^\circ$]	$2,02 \leq \theta \leq 24,99$
	$-8 \leq h \leq 8$
Indexgrenzen	$-15 \leq k \leq 15$
	$-18 \leq l \leq 18$
Zahl der gemessenen Reflexe	20697
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	2582 [$R(\text{int}) = 0,0582$]
Zahl der beobachteten Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	2221
Zahl der Reflexe / Parameter / Restraints	2582 / 217 / 0
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
GOOF	1,066

max. shift/su	0,001
endgültige R-Werte [$ l \geq 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0,0409$, $wR_2 = 0,1200^a$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0458$, $wR_2 = 0,1234$
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$ [$e/\text{\AA}^3$]	0,501 / -0,467

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}; w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$$

6.9.2 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(pentafluorethyl)-phosphinat, [EMIM][(C₂F₅)₂PO₂]

In einem 25 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureethylester, (C₂F₅)₂P(O)OC₂H₅, (4,594 g; 13,9 mmol) langsam zu gekühltem (0 °C) 1-Methylimidazol, MIM, (1,097 g; 13,4 mmol) zugetropft. Nach 45 Minuten bildet sich ein schwach gelb gefärbter Feststoff, der erwärmt (RT) und in *n*-Hexan (4 ml) suspendiert wird. Das zweiphasige Reaktionsgemisch wird 45 Minuten bei RT gerührt. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT bis 40 °C wird 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(pentafluorethyl)phosphinat, [EMIM][(C₂F₅)₂PO₂], (5,515 g; 13,4 mmol) als hoch viskose, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit in quantitativer Ausbeute und 99 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 1,47 (t, ³J(¹H-¹H) = 7,3 Hz, 3H), 3,86 (s, 3H), 4,21 (q, ³J(¹H-¹H) = 7,3 Hz, 2H), 7,45 (dm, ⁴J(¹H-¹H) = 1,8 Hz, 1H), 7,53 (dm, ⁴J(¹H-¹H) = 1,8 Hz, 1H), 8,92 (s, 1H)

¹⁹F: -126,2 (d, ²J(¹⁹F-³¹P) = 66,4 Hz, 4F), -81,5 (m, 6F)

³¹P: -1,2 (quim, ²J(¹⁹F-³¹P) = 66,4 Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (29,14), H (2,69), N (6,80)

Experimentell [%]: C (28,86), H (2,78), N (6,78)

C₁₀H₁₁F₁₀N₂O₂P

DTA

T_{onset} = 362 °C (T_{peak} = 383 °C), endotherm → Zersetzung

TGA

Massenänderung: -99 % ($T_{\text{peak}} = 383 \text{ °C}$)

Viskositätsmessung

T [°C]	η [mP·s]	ν [m ² ·s ⁻¹]	ρ [g·cm ⁻³]
20	128,040	83,839	1,5272
30	76,247	50,259	1,5171
40	48,974	32,505	1,5066
50	33,336	22,280	1,4962
60	23,776	16,002	1,4858
70	17,604	11,931	1,4755
80	13,455	9,183	1,4651

6.9.3 Synthese von 1-Propargyl-3-methylimidazoliumbis(pentafluorethyl)-phosphinat, [CH≡CCH₂MIM][(C₂F₅)₂PO₂]

In einem 100 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurepropargylester, (C₂F₅)₂P(O)OCH₂C≡CH, (11,176 g; 32,9 mmol) langsam zu gekühltem (0 °C) 1-Methylimidazol, MIM, (2,222 g; 27,1 mmol) zugetropft. In einer exothermen Reaktion wird ein orange gefärbter Feststoff gebildet, der erwärmt und 1,5 h bei RT gerührt wird. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT wird 1-Propargyl-3-methylimidazoliumbis(pentafluorethyl)phosphinat, [CH≡CCH₂MIM][(C₂F₅)₂PO₂], (11,135 g; 26,3 mmol) als schwach orange gefärbter Feststoff in 99 %-iger Ausbeute und 97 %-iger Reinheit erhalten. Der gefärbte Feststoff kann mit Dichlormethan und *n*-Hexan farblos gewaschen werden.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 3,07 (t, ⁴J(¹H-¹H) = 2,5 Hz, 1H), 3,87 (s, 3H), 5,03 (d, ⁴J(¹H-¹H) = 2,5 Hz, 2H),
7,42 (m, 1H), 7,51 (m, 1H), 8,72 (s, 1H)
¹⁹F: -126,2 (d, ²J(¹⁹F-³¹P) = 65,3 Hz, 4F), -81,5 (m, 6F)
³¹P: -1,5 (qui, ²J(¹⁹F-³¹P) = 65,5 Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (31,30), H (2,15), N (6,64)

Experimentell [%]: C (31,21), H (2,02), N (6,55)

C₁₁H₉F₁₀N₂O₂P

DTA

T_{onset} = n.b. (T_{peak} = 66 °C), endotherm → Schmelzen

T_{onset} = 260 °C (T_{peak} = 297 °C), exotherm → Zersetzung

TGA

Massenänderung: -83 % (T_{peak} = 297 °C)

6.9.4 Synthese von 3-[2-(Allyloxy)ethyl]-1-methylimidazolium-bis(pentafluorethyl)phosphinat, [CH₂=CHCH₂OCH₂CH₂MIM][(C₂F₅)₂PO₂]

In einem 50 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-2-(allyloxy)ethylester, (C₂F₅)₂P(O)OCH₂CH₂OCH₂CH=CH₂, (4,135 g; 10,7 mmol) langsam zu gekühltem (0 °C) 1-Methylimidazol, MIM, (0,793 g; 9,7 mmol) zugetropft. In einer exothermen Reaktion bildet sich schnell eine schwach gelb gefärbte, höher viskose Lösung, die 1,5 h bei 0 °C gerührt, erwärmt und 5 h bei RT gerührt wird. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT wird 3-[2-(Allyloxy)ethyl]-1-methylimidazoliumbis(pentafluorethyl)phosphinat, [CH₂=CHCH₂OCH₂CH₂MIM][(C₂F₅)₂PO₂], (4,521 g; 9,7 mmol) als hoch viskose, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit in quantitativer Ausbeute und 94 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 3,76 (m, 2H), 3,88 (s, 3H), 4,00 (dm, ³J(¹H-¹H) = 5,5 Hz, 2H), 4,35 (m, 2H), 5,17 (dm, ³J_{cis}(¹H-¹H) = 10,5 Hz, 1H), 5,25 (dm, ³J_{trans}(¹H-¹H) = 17,3 Hz, 1H), 5,88 (m, 1H), 7,45 (dm, ⁴J(¹H-¹H) = 1,8 Hz, 1H), 7,51 (dm, ⁴J(¹H-¹H) = 1,8 Hz, 1H), 8,81 (s, 1H)

¹⁹F: -126,2 (d, ²J(¹⁹F-³¹P) = 66,6 Hz, 4F), -81,4 (m, 6F)

³¹P: -1,3 (qui, ²J(¹⁹F-³¹P) = 66,8 Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (33,34), H (3,23), N (5,98)

Experimentell [%]: C (33,09), H (3,17), N (5,78)

C₁₃H₁₅F₁₀N₂O₃P

DTA

T_{onset} = 243 °C (T_{peak} = 336 °C), exotherm → Zersetzung

TGA

Massenänderung: -91 % (T_{peak} = 336 °C)

6.9.5 Synthese von 1-(3-Brompropyl)-3-methylimidazoliumbis(pentafluorethyl)-phosphinat [BrCH₂CH₂CH₂MIM][(C₂F₅)₂PO₂]

In einem 50 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-3-brompropylester, (C₂F₅)₂P(O)OCH₂CH₂CH₂Br, (4,710 g; 11,1 mmol) zu gekühltem (0 °C) 1-Methylimidazol, MIM, (0,907 g; 11,0 mmol) gegeben. In einer exothermen Reaktion bildet sich schnell ein farbloses, höher viskoses und schwach getrübbtes Reaktionsgemisch, dass 1 h bei 0 °C und 3 h bei RT gerührt wird. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT wird 1-(3-Brompropyl)-3-methylimidazoliumbis(pentafluorethyl)phosphinat, [BrCH₂CH₂CH₂MIM][(C₂F₅)₂PO₂], (5,286 g; 10,5 mmol) als farblose, hoch viskose und schwach getrübbte Flüssigkeit in 95 %-iger Ausbeute und 90 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 2,40 (qui, ³J(¹H-¹H) = 6,8 Hz, 2H), 3,46 (t, ³J(¹H-¹H) = 6,5 Hz, 2H), 3,86 (s, 3H), 4,32 (t, ³J(¹H-¹H) = 7,0 Hz, 2H), 7,44 (dm, ⁴J(¹H-¹H) = 1,8 Hz, 1H), 7,50 (dm, ⁴J(¹H-¹H) = 1,8 Hz, 1H), 8,83 (s, 1H)

¹⁹F: -126,1 (d, ²J(¹⁹F-³¹P) = 66,3 Hz, 4F), -81,4 (m, 6F)

³¹P: -1,3 (quim, ²J(¹⁹F-³¹P) = 66,3 Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (23,16), H (2,39), N (5,55)

Experimentell [%]: C (25,84), H (2,35), N (6,03)

C₁₁H₁₂BrF₁₀N₂O₂P

DSC

T_{onset} = 220 °C (T_{peak} = 252 °C), endotherm → Zersetzung

6.9.6 Synthese von 1-Methyl-3-[2-(2',2',2'-trifluorethoxy)ethyl]imidazolium-bis(pentafluorethyl)phosphinat, [CF₃CH₂OCH₂CH₂MIM][(C₂F₅)₂PO₂]

In einem 10 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-2-(2',2',2'-trifluorethoxy)ethylester, (C₂F₅)₂P(O)OCH₂CH₂OCH₂CF₃, (3,589 g; 8,4 mmol) langsam zu gekühltem (0 °C) 1-Methylimidazol, MIM, (0,726 g; 8,8 mmol) zugetropft. Es bildet sich schnell eine schwach gelb gefärbte, höher viskose Lösung, die 1 h bei 0 °C gerührt, erwärmt und 3 h bei RT gerührt wird. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT wird 1-Methyl-3-[2-(2',2',2'-trifluorethoxy)ethyl]imidazoliumbis(pentafluorethyl)phosphinat, [CF₃CH₂OCH₂CH₂MIM][(C₂F₅)₂PO₂], (4,253 g; 8,3 mmol) als hoch viskose, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit in 99 %-iger Ausbeute und 95 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 3,88 (s, 3H), 3,98 (t, ³J(¹H-¹H) = 4,8 Hz, 2H), 4,01 (q, ³J(¹H-¹⁹F) = 9,0 Hz, 2H), 4,39 (m, 2H), 7,46 (dm, ⁴J(¹H-¹H) = 1,8 Hz, 1H), 7,51 (dm, ⁴J(¹H-¹H) = 1,8 Hz, 1H), 8,84 (s, 1H)

¹⁹F: -126,2 (d, ²J(¹⁹F-³¹P) = 66,4 Hz, 4F), -81,5 (m, 6F), -75,3 (t, ³J(¹H-¹⁹F) = 9,0 Hz, 3H)

³¹P: -1,3 (quim, ²J(¹⁹F-³¹P) = 66,4 Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (28,25), H (2,37), N (5,49)

Experimentell [%]: C (28,77), H (2,40), N (6,53)

C₁₂H₁₂F₁₃N₂O₃P

DSC

T_{onset} = 176 °C (T_{peak} = 390 °C), endotherm → Zersetzung

6.9.7 Synthese von 1,1-Dimethylpyrrolidiniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, [MMPL][(C₂F₅)₂PO₂]

In einem 25 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, (C₂F₅)₂P(O)OCH₃, (3,152 g; 10,0 mmol) langsam zu gekühltem (0 °C) 1-Methylpyrrolidin, MPL, (0,849 g; 10,0 mmol) zugetropft. In einer exothermen Reaktion ist die Bildung einer farblosen Suspension zu beobachten. Zu dieser Reaktionssuspension wird *n*-Hexan (2 ml) gegeben, es wird langsam erwärmt und 30 Minuten bei RT gerührt. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei 35 °C wird 1,1-Dimethylpyrrolidiniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, [MMPL][(C₂F₅)₂PO₂], (2,720 g; 6,8 mmol) als farbloser Feststoff in 68 %-iger Ausbeute und 98 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 2,20 (m, 4H), 3,07 (s, 6H), 3,45 (tm, ³J(¹H-¹H) = 7,3 Hz, 4H)

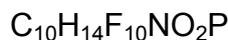
¹⁹F: -126,1 (d, ²J(¹⁹F-³¹P) = 65,4 Hz, 4F), -81,5 (m, 6F)

³¹P: -1,7 (quim, ²J(¹⁹F-³¹P) = 65,4 Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (29,94), H (3,52), N (3,49)

Experimentell [%]: C (30,06), H (3,49), N (3,53)



DTA

$T_{\text{onset}} = 122 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{peak}} = 127 \text{ }^\circ\text{C}$), endotherm \rightarrow Schmelzen

$T_{\text{onset}} = 397 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{peak}} = 408 \text{ }^\circ\text{C}$), endotherm \rightarrow Zersetzung

TGA

Massenänderung: -98 % ($T_{\text{peak}} = 408 \text{ }^\circ\text{C}$)

6.9.8 Synthese von 1,1-Butylmethylpyrrolidiniumbis(pentafluorethyl)-phosphinat, [BMPL][(C₂F₅)₂PO₂]

In einem 25 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, (C₂F₅)₂P(O)OCH₃, (3,670 g; 11,6 mmol) langsam zu gekühltem (0 °C) 1-Butylpyrrolidin, BPL, (1,377 g; 10,8 mmol) zugetropft. In einer exothermen Reaktion bildet sich schnell ein schwach gelb gefärbter Feststoff. Dieser wird in *n*-Hexan (10 ml) suspendiert, erwärmt und 16,5 h bei RT gerührt. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT wird 1,1-Butylmethylpyrrolidiniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, [BMPL][(C₂F₅)₂PO₂], (4,707 g; 10,6 mmol) als schwach gelb gefärbter Feststoff in 98 %-iger Ausbeute und 99 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 0,99 (t, ³J(¹H-¹H) = 7,3 Hz, 3H), 1,40 (m, 2H), 1,74 (m, 2H), 2,17 (m, 4H), 2,96 (s, 3H), 3,25 (m, 2H), 3,43 (m, 4H)

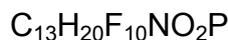
¹⁹F: -126,1 (d, ²J(¹⁹F-³¹P) = 65,6 Hz, 4F), -81,5 (m, 6F)

³¹P: -1,6 (quim, ²J(¹⁹F-³¹P) = 65,6 Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (35,23), H (4,55), N (3,16)

Experimentell [%]: C (35,48), H (4,47), N (3,16)



DTA

$T_{\text{onset}} = 119 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{peak}} = 124 \text{ }^\circ\text{C}$), endotherm \rightarrow Schmelzen

$T_{\text{onset}} = 320 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{peak}} = 364 \text{ }^\circ\text{C}$), endotherm \rightarrow Zersetzung

TGA

Massenänderung: -99 % ($T_{\text{peak}} = 364 \text{ }^\circ\text{C}$)

Schmelzpunktbestimmung

$T_{\text{Smp.}} = 118,1 \text{ }^\circ\text{C}$

6.9.9 Synthese von 1-Methyl-1-propargylpyrrolidiniumbis(pentafluorethyl)-phosphinat, $[\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{MPL}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$

In einem 25 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurepropargylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, (6,439 g; 18,9 mmol) zu gekühltem ($0 \text{ }^\circ\text{C}$) 1-Methylpyrrolidin, MPL, (1,596 g; 18,7 mmol) gegeben. In einer exothermen Reaktion bildet sich schnell ein gelb gefärbter Feststoff. Dieser wird in *n*-Hexan (12 ml) suspendiert, 30 Minuten bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, erwärmt (RT), mit weiterem *n*-Hexan (8 ml) versetzt und 17 h bei RT gerührt. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT bis $50 \text{ }^\circ\text{C}$ wird 1-Methyl-1-propargylpyrrolidiniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{MPL}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, (7,466 g; 17,6 mmol) als schwach beige gefärbter Feststoff in 94 %-iger Ausbeute und 98 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

^1H : 2,20 (m, 4H), 3,14 (s, 3H), 3,21 (t, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2,5 \text{ Hz}$, 1H), 3,56 (m, 4H), 4,22 (d, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2,5 \text{ Hz}$, 2H)

^{19}F : -126,1 (d, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 65,9 \text{ Hz}$, 4F), -81,5 (m, 6F)

^{31}P : -1,5 (quim, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 65,9 \text{ Hz}$, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (33,90), H (3,32), N (3,29)

Experimentell [%]: C (34,11), H (3,34), N (3,30)

$C_{12}H_{14}F_{10}NO_2P$

DSC

$T_{\text{onset}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{peak}} = 73 \text{ }^\circ\text{C}$), endotherm \rightarrow Schmelzen

$T_{\text{onset}} = 276 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{peak}} = 318 \text{ }^\circ\text{C}$), exotherm \rightarrow Zersetzung

6.9.10 Synthese von 1-Ethylpyridiniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, [EPYR][$(C_2F_5)_2PO_2$]

In einem 25 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureethylester, $(C_2F_5)_2P(O)OC_2H_5$, (3,956 g; 12,0 mmol) langsam zu gekühltem ($0 \text{ }^\circ\text{C}$) Pyridin (0,941 g; 11,9 mmol) zugetropft. Es bildet sich schnell eine schwach gelb gefärbte, höher viskose Lösung. Nach 30 Minuten bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ und 6 h bei RT ist die Reaktionslösung braun-orange gefärbt. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT bis $40 \text{ }^\circ\text{C}$ wird 1-Ethylpyridiniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, [EPYR][$(C_2F_5)_2PO_2$], (4,845 g; 11,8 mmol) als hoch viskose, intensiv braun-orange gefärbte Flüssigkeit in 99 %-iger Ausbeute und 99 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

^1H : 1,61 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,3 \text{ Hz}$, 3H), 4,64 (q, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,4 \text{ Hz}$, 2H), 8,05 (m, 2H), 8,53 (tt, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,8 \text{ Hz}$, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1,2 \text{ Hz}$, 1H), 8,88 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5,7 \text{ Hz}$, 2H)

^{19}F : -126,1 (d, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 66,1 \text{ Hz}$, 4F), -81,4 (m, 6F)

^{31}P : -1,3 (quim, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 66,1 \text{ Hz}$, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (32,29), H (2,46), N (3,42)

Experimentell [%]: C (32,28), H (2,76), N (3,40)

$C_{11}H_{10}F_{10}NO_2P$

DTA

$T_{\text{onset}} = 305 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{peak}} = 345 \text{ }^{\circ}\text{C}$), endotherm \rightarrow Zersetzung

TGA

Massenänderung: -100 % ($T_{\text{peak}} = 345 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Viskositätsmessung

T [$^{\circ}\text{C}$]	η [mP·s]	ν [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]	ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
20	96,727	62,923	1,5372
30	58,408	38,252	1,5269
40	37,873	24,976	1,5164
50	25,999	17,265	1,5059
60	18,695	12,502	1,4954
70	13,955	9,398	1,4849
80	10,745	7,288	1,4743

6.9.11 Synthese von 1-[2-(Allyloxy)ethyl]pyridiniumbis(pentafluorethyl)-phosphinat, $[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Pyr}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$

In einem 25 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-2-(allyloxy)ethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, (2,407 g; 6,2 mmol) langsam zu gekühltem (0 $^{\circ}\text{C}$) Pyridin (0,502 g; 6,3 mmol) zugetropft. Es bildet sich schnell eine orange gefärbte, höher viskose Lösung, die 1 h bei 0 $^{\circ}\text{C}$ gerührt, erwärmt und 2 h bei RT gerührt wird. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT wird 1-[2-(Allyloxy)ethyl]pyridiniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Pyr}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, (2,829 g; 6,1 mmol) als hoch viskose, intensiv rot-braun gefärbte Flüssigkeit in 98 %-iger Ausbeute und 89 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 3,90 (t, ³J(¹H-¹H) = 4,9 Hz, 2H), 3,97 (dm, ³J(¹H-¹H) = 5,4 Hz, 2H), 4,78 (m, 2H), 5,14 (dm, ³J_{cis}(¹H-¹H) = 10,5 Hz, 1H), 5,19 (dm, ³J_{trans}(¹H-¹H) = 17,3 Hz, 1H), 5,80 (m, 1H), 8,07 (t, ³J(¹H-¹H) = 7,1 Hz, 2H), 8,57 (tt, ³J(¹H-¹H) = 7,8 Hz, ⁴J(¹H-¹H) = 1,3 Hz, 1H), 8,87 (dm, ³J(¹H-¹H) = 5,4 Hz, 2H)
¹⁹F: -126,1 (d, ²J(¹⁹F-³¹P) = 66,2 Hz, 4F), -81,4 (m, 6F)
³¹P: -1,3 (quim, ²J(¹⁹F-³¹P) = 66,2 Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (36,14), H (3,03), N (3,01)
 Experimentell [%]: C (35,96), H (3,10), N (2,80)
 C₁₄H₁₄F₁₀NO₃P

DTA

T_{onset} = 272 °C (T_{peak} = 305 °C), exotherm → Zersetzung

TGA

Massenänderung: -92 % (T_{peak} = 305 °C)

6.9.12 Synthese von Triethylmethylammoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, [(C₂H₅)₃NCH₃][(C₂F₅)₂PO₂]

In einem 10 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, (C₂F₅)₂P(O)OCH₃, (1,829 g; 5,8 mmol) langsam zu gekühltem (0 °C) Triethylamin, N(C₂H₅)₃, (0,594 g; 5,9 mmol) zugetropft. In einer exothermen Reaktion bildet sich ein gelb gefärbter Feststoff, der in *n*-Hexan (2 ml) suspendiert, erwärmt und 20 Minuten bei RT gerührt wird. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT wird Triethylmethylammoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, [(C₂H₅)₃NCH₃][(C₂F₅)₂PO₂], (2,191 g; 5,3 mmol) als sehr schwach gelb gefärbter Feststoff in 91 %-iger Ausbeute und 99 %-iger Reinheit erhalten.

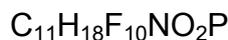
NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 1,27 (tm, ³J(¹H-¹H) = 7,3 Hz, 9H), 2,86 (s, 3H), 3,25 (q, ³J(¹H-¹H) = 7,3 Hz, 6H)
¹⁹F: -126,1 (d, ²J(¹⁹F-³¹P) = 65,4 Hz, 4F), -81,5 (m, 6F)
³¹P: -1,7 (quim, ²J(¹⁹F-³¹P) = 65,5 Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (31,67), H (4,35), N (3,36)

Experimentell [%]: C (31,72), H (4,54), N (3,40)



DTA

$T_{\text{onset}} = 116 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{peak}} = 119 \text{ }^\circ\text{C}$), endotherm \rightarrow Schmelzen

$T_{\text{onset}} = 312 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{peak}} = 344 \text{ }^\circ\text{C}$), endotherm \rightarrow Zersetzung

TGA

Massenänderung: -100 % ($T_{\text{peak}} = 344 \text{ }^\circ\text{C}$)

Schmelzpunktbestimmung

$T_{\text{Smp.}} = 106,6 \text{ }^\circ\text{C}$

6.9.13 Synthese von Trioctylpropargylammoniumbis(pentafluorethyl)-phosphinat, $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$

In einem 100 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurepropargylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, (4,131 g; 12,1 mmol) langsam zu gekühltem ($0 \text{ }^\circ\text{C}$) Trioctylamin, $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, (4,333 g; 12,3 mmol) zugetropft. Es bildet sich schnell eine orange gefärbte, höher viskose Lösung, die auf RT erwärmt wird. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT bis $120 \text{ }^\circ\text{C}$ wird Trioctylpropargylammoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, (7,646 g; 11,0 mmol) als schwach orange gefärbte Flüssigkeit in 91 %-iger Ausbeute und 97 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

^1H : 0,92 (m, 9H), 1,34 (m, 30H), 1,67 (m, 6H), 2,92 (m, 1H), 3,25 (m, 6H), 4,11 (m, 2H)

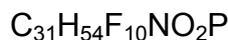
^{19}F : -126,1 (d, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 66,0 \text{ Hz}$, 4F), -81,4 (m, 6F)

^{31}P : -1,7 (quim, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 66,0 \text{ Hz}$, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (53,67), H (7,85), N (2,02)

Experimentell [%]: C (54,79), H (8,08), N (2,03)



6.9.14 Synthese von Tributylethylphosphoniumbis(pentafluorethyl)-phosphinat, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PC}_2\text{H}_5][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$

In einem 25 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$, (1,538 g; 4,7 mmol) zu gekühltem (0 °C) Tributylphosphan, $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, (0,953 g; 4,7 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 0 °C gerührt, wobei zunächst ein zweiphasiges System und später die Bildung eines Feststoffes zu beobachten ist. Das Reaktionsgemisch wird in *n*-Hexan (10 ml) suspendiert, erwärmt und 5,5 h bei RT gerührt. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT bis 35 °C wird Tributylethylphosphoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PC}_2\text{H}_5][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, (2,262 g; 4,2 mmol) als farbloser Feststoff in 89 %-iger Ausbeute und 98 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

^1H : 0,97 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,1$ Hz, 9H), 1,20 (dt, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 18,2$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,6$ Hz, 3H), 1,50 (m, 12H), 2,13 (m, 8H)

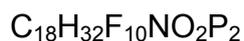
^{19}F : -126,1 (d, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 65,4$ Hz, 4F), -81,4 (m, 6F)

^{31}P : -1,7 (quim, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 65,3$ Hz, 1P), 35,4 (m, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (40,61), H (6,06)

Experimentell [%]: C (41,20), H (6,44)



DSC

$T_{\text{onset}} = 44$ °C ($T_{\text{peak}} = 48$ °C), endotherm → Schmelzen

$T_{\text{onset}} = 354$ °C ($T_{\text{peak}} = 420$ °C), exotherm → Zersetzung

Schmelzpunktbestimmung

$T_{\text{Smp.}} = 44,0 \text{ } ^\circ\text{C}$

6.9.15 Synthese, Kristallisation, Hydrolyse und Thermolyse von Methyltriphenoxyphosphoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$

In einem 10 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, (2,755 g; 8,7 mmol) bei RT zu Triphenylphosphit, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, (2,075 g; 6,7 mmol) gegeben. Das zweiphasige Reaktionsgemisch wird erwärmt und 5,5 h bei $60 \text{ } ^\circ\text{C}$ gerührt. Dabei bildet sich ein trübes und farbloses Reaktionsgemisch, dass 16 h bei RT und 5 h bei $60 \text{ } ^\circ\text{C}$ gerührt wird. Es wird weiterer Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, (0,380 g; 1,2 mmol) zugegeben und nochmals 5,5 h bei $60 \text{ } ^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei $80 \text{ } ^\circ\text{C}$ wird Methyltriphenoxyphosphoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, als farbloser und kristalliner Feststoff (3,827 g; 6,1 mmol) in 91 %-iger Ausbeute und 89 %-iger Reinheit erhalten. Durch Erwärmen ($150 \text{ } ^\circ\text{C}$) des kristallinen Feststoffes im Vakuum und anschließendem langsamen Kühlen können Kristalle erhalten werden, die für Röntgenbeugungsexperimente geeignet sind.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

^1H : 2,62 (d, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 17,0 \text{ Hz}$, 3H), 7,35 (dm, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,8 \text{ Hz}$, 6H), 7,49 (tm, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,3 \text{ Hz}$, 3H), 7,56 (tm, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,8 \text{ Hz}$, 6H)

^{19}F : -126,1 (d, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 72,6 \text{ Hz}$, 4F), -81,4 (m, 6F)

^{31}P : -1,1 (qui, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 72,6 \text{ Hz}$, 1P), 41,5 (q, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 17,0 \text{ Hz}$, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (44,11), H (2,90)

Experimentell [%]: C (43,45), H (2,91)

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{F}_{10}\text{O}_5\text{P}_2$

DSC

$T_{\text{onset}} = 43 \text{ °C}$ ($T_{\text{peak}} = 68 \text{ °C}$), endotherm → Schmelzen

$T_{\text{onset}} = 165 \text{ °C}$ ($T_{\text{peak}} = 304 \text{ °C}$), endotherm → Zersetzung

Kristallstrukturbestimmung

Die Kristallstruktur von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ wird in der triklinen Raumgruppe *P1* gelöst und verfeinert. Die Positionen aller Wasserstoffatome ergeben sich aus sukzessiven Differenzfouriersynthesen.

Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung:

Verbindung	Methyltriphenoxyphosphonium- bis(pentafluorethyl)phosphinat, $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$	
empirische Formel	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{F}_{10}\text{O}_5\text{P}_2$	
molare Masse [g/mol]	626,31	
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P1</i>	
Gitterparameter	$a = 10,8671(4) \text{ Å}$	$\alpha = 88,115(2)^\circ$
	$b = 11,6209(3) \text{ Å}$	$\beta = 63,806(3)^\circ$
	$c = 12,2432(3) \text{ Å}$	$\gamma = 69,380(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	1284,58(7)	
Zahl der Formeleinheiten	2	
berechnete Dichte [g/cm^3]	1,619	
Messtemperatur [K]	117(2)	
Messgerät	Oxford Diffraction Xcalibur E	
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo- K_α , $\lambda = 0,71073$	

Experimenteller Teil

Absorptionskorrektur	multi-scan $T_{\min} 0,78635 T_{\max} 1,00000$
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,276
$F(000)$	632
Kristallgröße [mm^3]	0,41 x 0,15 x 0,02
Messbereich [$^\circ$]	$3,24 \leq \theta \leq 25,00$
	$-12 \leq h \leq 12$
Indexgrenzen	$-13 \leq k \leq 13$ $-14 \leq l \leq 14$
Zahl der gemessenen Reflexe	19683
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	4523 [$R(\text{int}) = 0,0281$]
Zahl der beobachteten Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	3842
Zahl der Reflexe / Parameter / Restraints	4523 / 433 / 0
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
GOOF	1,019
max. shift/su	0,001
endgültige R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0287, wR_2 = 0,0659^a$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0379, wR_2 = 0,0691$
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min} [\text{e}/\text{\AA}^3]$	0,352 / -0,336

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}; w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$$

Hydrolyse

Methyltriphenoxyphosphoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, wird an der Luft hydrolysiert. Dabei wird es flüssig und die Bildung von Methylphosphonsäurediphenylester, $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$,

Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, und Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, ist NMR-spektroskopisch zu detektieren.

Thermolyse

Methyltriphenoxyphosphoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, (3,395 g; 5,4 mmol) wird im Vakuum 5 h bei 150 °C und 1 h bei 180 °C thermolysiert, wobei flüchtige Substanzen kondensiert werden. Der Thermolyserückstand besteht hauptsächlich aus Methylphosphonsäurediphenylester, $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, und Methyltriphenoxyphosphoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$. Als Kondensat wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurephenylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$, als klare und farblose Flüssigkeit (1,029 g; 2,7 mmol) in 50 %-iger Ausbeute und 97 %-iger Reinheit isoliert.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

^1H : 7,3 (dm, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8,4$ Hz, 2H), 7,4 (tm, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,4$ Hz, 1H), 7,5 (tm, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8,0$ Hz, 2H)

^{19}F : -123,3 (m, 4F), -80,8 (m, 6F)

^{31}P : 5,3 (quim, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 90,5$ Hz, 1P)

6.9.16 Synthese von 1,1,2,3,3-Pentamethylisouroniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{COCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$

In einem 25 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, (3,763 g; 11,9 mmol) zu gekühltem (0 °C) 1,1,3,3-Tetramethylharnstoff, $((\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{C}=\text{O}$, (1,282 g; 11,0 mmol) zugetropft. Die farblose Reaktionslösung wird erwärmt und 22,5 h bei RT gerührt. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT wird 1,1,2,3,3-Pentamethylisouroniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{COCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, (4,731 g; 10,9 mmol) als farblose, hoch viskose Flüssigkeit in 99 %-iger Ausbeute und 99 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 3,05 (s, 12H), 4,05 (s, 3H)

¹⁹F: -126,1 (d, ²J(¹⁹F-³¹P) = 65,6 Hz, 4F), -81,5 (m, 6F)

³¹P: -1,6 (quim, ²J(¹⁹F-³¹P) = 65,6 Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (27,79), H (3,50), N (6,48)

Experimentell [%]: C (27,05), H (3,23), N (6,36)

C₁₀H₁₅F₁₀N₂O₃P

DSC

T_{onset} = 16 °C (T_{peak} = 21 °C), endotherm → Schmelzen

6.9.17 Synthese und Kristallisation von 1,1,2,3,3-Pentamethylguanidinium-bis(pentafluorethyl)phosphinat, $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{CNHCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$

In einem 25 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, (C₂F₅)₂P(O)OCH₃, (3,215 g; 10,2 mmol) langsam zu gekühltem (0 °C) 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, ((H₃C)₂N)₂C=NH, (1,119 g; 9,7 mmol) zugetropft. In einer exothermen Reaktion bildet sich schnell ein trübes, hoch viskoses Reaktionsgemisch, das erwärmt, in *n*-Hexan (10 ml) suspendiert und 3 h bei RT gerührt wird. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei 40 °C wird 1,1,2,3,3-Pentamethylguanidiniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{CNHCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, (4,039 g; 9,4 mmol) als farblose, trübe und hoch viskose Flüssigkeit in 97 %-iger Ausbeute und 88 %-iger Reinheit erhalten. Nach mehreren Wochen bilden sich in dieser trüben Flüssigkeit Kristalle, die für Röntgenbeugungsexperimente geeignet sind.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 2,90 (s, 6H), 2,92 (s, 6H), 2,94 (s, 3H), 6,65 (s, 1H)

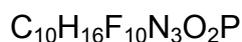
¹⁹F: -126,1 (d, ²J(¹⁹F-³¹P) = 66,1 Hz, 4F), -81,5 (m, 6F)

³¹P: -1,7 (quim, ²J(¹⁹F-³¹P) = 66,1 Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (27,85), H (3,74), N (9,74)

Experimentell [%]: C (28,00), H (3,86), N (9,83)



DSC

$T_{\text{onset}} = 384 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{peak}} = 413 \text{ }^\circ\text{C}$), exotherm \rightarrow Zersetzung

Kristallstrukturbestimmung

Die Kristallstruktur von $[\text{((H}_3\text{C})_2\text{N)}_2\text{CNHCH}_3][\text{(C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ wird in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ gelöst und verfeinert. Die Positionen aller Wasserstoffatome werden ideal-geometrisch generiert.

Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung:

Verbindung	1,1,2,3,3-Pentamethylguanidinium-bis(pentafluorethyl)phosphinat, $[\text{((H}_3\text{C})_2\text{N)}_2\text{CNHCH}_3][\text{(C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$
empirische Formel	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_{10}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$
molare Masse [g/mol]	431,23
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pca2_1$
Gitterparameter	$a = 21,6205(13) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9,1494(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 17,4048(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	3442,9(3)
Zahl der Formeleinheiten	8
berechnete Dichte [g/cm^3]	1,664

Experimenteller Teil

Messtemperatur [K]	123(2)
Messgerät	Stoe IPDS
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K _α , λ = 0,71073
Absorptionskorrektur	keine
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,273
F(000)	1744
Kristallgröße [mm ³]	0,32 x 0,16 x 0,06
Messbereich [°]	2,22 ≤ θ ≤ 25,00
	-25 ≤ h ≤ 25
Indexgrenzen	-10 ≤ k ≤ 10
	-20 ≤ l ≤ 20
Zahl der gemessenen Reflexe	24379
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	6041 [R(int) = 0,0357]
Zahl der beobachteten Reflexe [I ≥ 2σ(I)]	4781
Zahl der Reflexe / Parameter / Restraints	6041 / 478 / 1
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
GOOF	1,023
max. shift/su	0,000
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0,1005, wR ₂ = 0,1925 ^a
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0,1173, wR ₂ = 0,2000
Δρ _{max} / Δρ _{min} [e/Å ³]	1,476 / -0,811

^aR₁ = Σ||F_o| - |F_c|| / Σ|F_o|; wR₂ = [Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ[(wF_o²)²]]^{1/2}; w = 1/[σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2 F_c²) / 3

6.9.18 Synthese von Methyl-diphenylsulfoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[(C_6H_5)_2SCH_3][(C_2F_5)_2PO_2]$

In einem 25 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremethylester, $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$, (1,772 g; 5,6 mmol) langsam zu gekühltem (0 °C) Diphenylsulfid, $S(C_6H_5)_2$, (1,013 g; 5,4 mmol) gegeben. Das zweiphasige Reaktionsgemisch wird 1 h bei 0 °C gerührt, erwärmt und 17 h bei 45 °C gerührt. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT wird Methyl-diphenylsulfoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[(C_6H_5)_2SCH_3][(C_2F_5)_2PO_2]$, (2,314 g; 4,6 mmol) als schwach gelb gefärbte und hoch viskose Flüssigkeit in 85 %-iger Ausbeute und 90 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

1H : 3,64 (s, 3H), 7,71 (tm, $^3J(^1H-^1H) = 7,3$ Hz, 4H), 7,80 (tm, $^3J(^1H-^1H) = 7,5$ Hz, 2H), 7,93 (dm, $^3J(^1H-^1H) = 7,3$ Hz, 4H)

^{19}F : -126,0 (d, $^2J(^{19}F-^{31}P) = 70,0$ Hz, 4F), -81,3 (m, 6F)

^{31}P : -1,2 (quim, $^2J(^{19}F-^{31}P) = 70,0$ Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (40,65), H (2,61), S (6,38)

Experimentell [%]: C (40,26), H (2,37), S (6,27)

$C_{17}H_{13}F_{10}O_2PS$

DTA

$T_{onset} = 150$ °C ($T_{peak} = 185$ °C), endotherm → Zersetzung

TGA

Massenänderung: -100 % ($T_{peak} = 185$ °C)

6.9.19 Synthese von Ethylmethylphenylsulfoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)S][(C_2F_5)_2PO_2]$

In einem 25 ml Kolben wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureethylester, $(C_2F_5)_2P(O)OC_2H_5$, (4,247 g; 12,9 mmol) bei RT zu Thioanisol, $C_6H_5SCH_3$, (1,553 g; 12,5 mmol) gegeben. Die Reaktionsemulsion wird erwärmt und 9 h bei 45 °C gerührt.

Dabei bildet sich eine höher viskose farblose Reaktionslösung. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT wird Ethylmethylphenylsulfoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat, $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{S}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, (5,632 g; 12,4 mmol) als farblose, hoch viskose Flüssigkeit in 99 %-iger Ausbeute und 98 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

^1H : 1,28 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,4$ Hz, 3H), 3,24 (s, 3H), 3,66 (m, 2H), 7,73 (tm, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,9$ Hz, 2H), 7,83 (tm, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,4$ Hz, 1H), 8,00 (dm, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,6$ Hz, 2H)

^{19}F : -126,1 (d, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 66,4$ Hz, 4F), -81,4 (m, 6F)

^{31}P : -1,4 (quim, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 66,5$ Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (34,37), H (2,88), S (7,06)

Experimentell [%]: C (34,08), H (2,84), S (6,74)

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{F}_{10}\text{O}_2\text{PS}$

DTA

$T_{\text{onset}} = 155$ °C ($T_{\text{peak}} = 196$ °C), endotherm → Zersetzung

TGA

Massenänderung: -100 % ($T_{\text{peak}} = 196$ °C)

6.9.20 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(nonafluorbutyl)-phosphinat, $[\text{EMIM}][(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{PO}_2]$

In einem 25 ml Kolben wird Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäureethylester, $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$, (3,834 g; 7,2 mmol) langsam zu gekühltem (0 °C) 1-Methylimidazol, MIM, (0,458 g; 5,6 mmol) gegeben. Es sind eine exothermen Reaktion und zwei orange gefärbte Phasen zu beobachten. Nach wenigen Minuten bildet sich eine grün gefärbte, höher viskose Lösung. Diese wird 2,5 h bei 0 °C und 41 h bei RT gerührt. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT bis 50 °C wird 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(nonafluorbutyl)phosphinat,

[EMIM][(C₄F₉)₂PO₂], (3,233 g; 5,3 mmol) als hoch viskose, grün gefärbte Flüssigkeit in 95 %-iger Ausbeute und 95 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

¹H: 1,47 (t, ³J(¹H-¹H) = 7,4 Hz, 3H), 3,86 (s, 3H), 4,21 (q, ³J(¹H-¹H) = 7,4 Hz, 2H), 7,41 (dm, ⁴J(¹H-¹H) = 1,8 Hz, 1H), 7,48 (dm, ⁴J(¹H-¹H) = 1,8 Hz, 1H), 8,82 (s, 1H)
¹⁹F: -126,5 (m, 4F), -122,6 (dm, ²J(¹⁹F-³¹P) = 67,7 Hz, 4F), -121,7 (m, 4F), -81,5 (tm, ³J(¹⁹F-¹⁹F) = 9,9 Hz, 6F)
³¹P: 0,1 (quim, ²J(¹⁹F-³¹P) = 67,7 Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (27,47), H (1,81), N (4,58)

Experimentell [%]: C (26,79), H (1,88), N (4,05)

C₁₄H₁₁F₁₈N₂O₂P

DSC

T_{onset} = 345 °C (T_{peak} = 399 °C), endotherm → Zersetzung

6.10 Reaktionen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurefluoriden

6.10.1 Reaktion von (C₂F₅)₂P(O)F und (C₄H₉)₂NH

In einem 50 ml Zweihalskolben wird Dibutylamin, (C₄H₉)₂NH, (0,595 g; 4,6 mmol) durch ein Septum zu gekühltem (0 °C) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurefluorid, (C₂F₅)₂P(O)F, (1,425 g; 4,7 mmol) gegeben. Unter Gasentwicklung bildet sich schnell ein gelartiger, gelb gefärbter Feststoff, der auf RT erwärmt wird. Folgende Verbindungen sind ³¹P-NMR-spektroskopisch zu detektieren:

Experimenteller Teil

	δ [ppm]	Multiplizität	$^1J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$ [Hz]	$^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$ [Hz]	[mol-%]
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	11,9	quim	-	76,1	14
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$	5,7	dquim	1071,6	87,7	1
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$	-1,9	qui	-	71,6	38
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	-60,3	tquim	906,1	113,3	19
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{O}]^-$	-63,2	tquim	1135,1	84,4	20
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PF}_4]^-$	-149,8	quiquim	918,2	100,7	8

6.10.2 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ und 1,7 Äquivalenten $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$

In einer 20 mm PFA-Falle wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurefluorid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$, (1,550 g; 5,1 mmol) zu gekühltem (0 °C) Dibutylamin, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$, (1,137 g; 8,8 mmol) gegeben. Unter Gasentwicklung bildet sich eine gelb gefärbte Lösung, die auf RT erwärmt wird. Folgende Verbindungen sind ^{31}P -NMR-spektroskopisch zu detektieren:

	δ [ppm]	Multiplizität	$^1J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$ [Hz]	$^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$ [Hz]	[mol-%]
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	11,9	quim	-	76,4	19
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$	5,7	dquim	1071,6	87,8	3
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$	-2,0	qui	-	71,9	23
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	-60,2	tquim	907,6	113,8	18
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{O}]^-$	-63,2	tquim	1136,4	84,1	37

6.10.3 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

In einer 23 mm PFA-Falle wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurefluorid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$, (0,720 g; 2,4 mmol) zu gekühltem (0 °C) *N,N*-Diethyltrimethylsilylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (0,361 g; 2,5 mmol) gegeben. Unter Gasentwicklung bildet sich

eine braun gefärbte Lösung, die auf RT erwärmt wird. Folgende Verbindungen sind ^{31}P -NMR-spektroskopisch zu detektieren:

	δ [ppm]	Multiplizität	$^1J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$ [Hz]	$^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$ [Hz]	[mol-%]
nicht charakterisiert	28,3	m	-	-	8
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	13,9	quim	-	73,7	2
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$	-2,3	qui	-	78,0	51
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{F})_2\text{O}_2]^-$	-15,8	dt	1083,0	96,3	3
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-60,3	tquim	905,5	113,2	28
nicht charakterisiert	-86,8	dm	1090,6	-	2
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PF}_4]^-$	-149,8	quiquim	914,5	100,6	6

6.10.4 Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurebutylamid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$, durch Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHC}_4\text{H}_9$

In einem 25 ml Kolben wird *N*-Butyltrimethylsilylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHC}_4\text{H}_9$, (1,237 g; 8,5 mmol) zu gekühltem (-20 °C) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurefluorid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$, (2,545 g; 8,4 mmol) gegeben. Dabei ist Gasentwicklung zu beobachten. Die klare und farblose Reaktionslösung wird langsam (innerhalb von 1,5 h) erwärmt und 4 h bei RT gerührt. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurebutylamid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$, (2,650 g; 7,4 mmol) als farbloser Feststoff in 88 %-iger Ausbeute und 97 %-iger Reinheit erhalten. Der Feststoff ist unter Argon bei RT nicht lagerstabil.

NMR-Spektroskopie (in CD_3CN , δ in ppm)

^1H : 0,94 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,3$ Hz, 3H), 1,38 (m, 2H), 1,56 (m, 2H), 3,17 (dt, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 10,3$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,1$ Hz, 2H), 5,24 (s, 1H)

^{19}F : -125,4 (m, 4F), -80,8 (m, 6F)

^{31}P : 11,3 (quim, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 80,0$ Hz, 1P)

6.10.5 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$

In einem 10 ml Kolben wird Tetramethylammoniumfluorid, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$, (0,255 g; 2,7 mmol) in 6 ml *n*-Hexan suspendiert und gekühlt (-80 °C). Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurefluorid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$, (0,865 g; 2,8 mmol) wird zugegeben. Die farblose Reaktionssuspension wird 30 Minuten bei -80 °C gerührt, erwärmt und 17,5 h bei RT gerührt. Flüchtige Substanzen werden im Vakuum bei RT entfernt. Es werden 0,830 g eines farblosen Feststoffes erhalten, der NMR-spektroskopisch untersucht wird. Folgende Verbindungen sind im ^{31}P -NMR-Spektrum zu detektieren:

	δ [ppm]	Multiplizität	$^1J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$ [Hz]	$^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$ [Hz]	[mol-%]
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$	-1,7	qui	-	65,4	23
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{F})\text{O}_2]^-$	-8,3	dt	991,0	75,0	26
$[\text{F}_2\text{PO}_2]^-$	-14,4	t	946,6	-	8
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{O}]^-$	-63,7	tqui	1107,0	77,4	42

6.10.6 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ und KF

In einem 10 ml Kolben wird Kaliumfluorid, KF, (0,148 g; 2,5 mmol) in 6 ml *n*-Hexan suspendiert und gekühlt (-80 °C). Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurefluorid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$, (0,759 g; 2,5 mmol) wird zugegeben. Die farblose Reaktionssuspension wird 1 h bei -80 °C gerührt, erwärmt und 16,5 h bei RT gerührt. Flüchtige Substanzen werden im Vakuum bei RT entfernt. Es werden 0,771 g eines farblosen Feststoffes erhalten, der NMR-spektroskopisch untersucht wird. Folgende Verbindungen sind im ^{31}P -NMR-Spektrum zu detektieren:

Experimenteller Teil

	δ [ppm]	Multiplizität	$^1J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$ [Hz]	$^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$ [Hz]	[mol-%]
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]^-$	-1,6	qui	-	66,7	47
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{O}]^-$	-63,5	t	1111,1	78,3	5
nicht charakterisiert*	-140 bis -165	m	-	-	48

* Das Signal liegt in dem typischen Bereich für Fluorpentafluorethylphosphate, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_n\text{PF}_{6-n}]^-$.

6.10.7 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{O}]$

Die Reaktion wird mit nicht-stöchiometrischen Mengen durchgeführt. In einem 3 mm FEP-Reaktor wird der farblose Feststoff, der 42 mol-% $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{F})_2\text{O}]$ enthält, vorgelegt und gekühlt ($-80\text{ }^\circ\text{C}$). Es wird ein Überschuss an Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurefluorid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$, zugegeben. Die farblose Reaktionssuspension wird auf RT erwärmt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (in CD_3CN -Film) sind neben dem Überschuss an $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ (54 %) ein breites Signal bei $-3,0$ ppm (44 %) und ein nicht näher charakterisierbares Signal, das im typischen Bereich von Fluorperfluoralkylphosphoranen liegt (-43 bis -59 ppm, 2 %), zu beobachten.

Die Mutterlauge wird dekantiert und der farblose Feststoff wird in CD_3CN gelöst. Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ (49 %), $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PF}_4]^-$ (35 %) und ein breites Quintett von Multipletts bei $-2,1$ ppm (16 %) zu beobachten.

6.10.8 Reaktion von $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

In einem 10 ml Kolben wird *N,N*-Diethyltrimethylsilylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (0,867 g; 6,0 mmol) zu gekühltem ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäurefluorid, $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$, (3,216 g; 6,4 mmol) gegeben. Es sind zwei Phasen zu beobachten, wobei die obere gelb und die untere orange gefärbt sind. Das Reaktionsgemisch wird erwärmt und 1,5 h bei RT, 0,5 h bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ und 19 h bei RT gerührt. Danach sind weiterhin zwei Phasen zu beobachten. Flüchtige Komponenten werden im Vakuum bei RT kondensiert. Das Kondensat ist ebenfalls ein zweiphasiges System. In beiden Phasen und im Kondensationsrückstand sind NMR-spektroskopisch fast

ausschließlich beide Edukte zu detektieren. Zu dem gekühltem (0 °C) Kondensat werden fünf Tropfen Trifluormethansulfonsäure, CF₃SO₃H, gegeben. Es bildet sich eine orange gefärbte Suspension, die erwärmt und 30 Minuten bei RT gerührt wird. NMR-spektroskopisch sind weiterhin fast ausschließlich beide Edukte zu detektieren.

6.10.9 Synthese von Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäurebutylamid, (C₄F₉)₂P(O)NHC₄H₉, durch Reaktion von (C₄F₉)₂P(O)F und (CH₃)₃SiNHC₄H₉

In einem 10 ml Kolben wird *N*-Butyltrimethylsilylamin, (CH₃)₃SiNHC₄H₉, (0,445 g; 3,1 mmol) zu gekühltem (-20 °C) Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäurefluorid, (C₄F₉)₂P(O)F, (1,392 g; 2,8 mmol) gegeben. Es bildet sich schnell ein farbloser Feststoff, der erwärmt und 5 h bei RT gerührt wird. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Vakuum bei RT wird Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäurebutylamid, (C₄F₉)₂P(O)NHC₄H₉, (1,429 g; 2,6 mmol) als farbloser Feststoff in 93 %-iger Ausbeute und 96 %-iger Reinheit erhalten.

NMR-Spektroskopie (in CD₃OD, δ in ppm)

¹H: 0,96 (t, ³J(¹H-¹H) = 7,4 Hz, 3H), 1,40 (m, 2H), 1,58 (m, 2H), 3,16 (dt, ³J(¹H-³¹P) = 10,7 Hz, ³J(¹H-¹H) = 7,1 Hz, 2H), 4,84 (s, 1H)

¹⁹F: -127,1 (m, 4F), -122,0 (m, 8F), -82,6 (tm, ³J(¹⁹F-¹⁹F) = 9,7 Hz, 6F)

³¹P: 13,8 (quim, ²J(¹⁹F-³¹P) = 83,0 Hz, 1P)

Elementaranalyse

Theoretisch [%]: C (25,88), H (1,81), N (2,51)

Experimentell [%]: C (25,89), H (1,80), N (2,53)

C₁₂H₁₀F₁₈NOP

DSC

T_{onset} = 61 °C (T_{peak} = 65 °C), endotherm

T_{onset} = 73 °C (T_{peak} = 77 °C), endotherm

T_{onset} = 91 °C (T_{peak} = 95 °C), endotherm → Schmelzen

T_{onset} = 164 °C (T_{peak} = 190 °C), endotherm → Zersetzung

Schmelzpunktbestimmung

$T_{\text{Smp.}} = 90,7 \text{ } ^\circ\text{C}$

IR-Spektroskopie [cm^{-1}]

641 (w), 695 (w), 738 (m), 791 (w), 810 (w), 843 (vw), 911 (vw), 986 (w), 1010 (w), 1031 (m), 1088 (m), 1135 (s), 1173 (m), 1213 (s), 1255 (m), 1297 (w), 1346 (m), 1429 (w), 1464 (vw), 2875 (w), 2937 (w), 2966 (w), 3203 (m)

Raman-Spektroskopie [cm^{-1}]

76 (m), 105 (s), 130 (m), 198 (w), 267 (s), 293 (m), 334 (w), 382 (m), 538 (w), 556 (w), 610 (w), 642 (w), 698 (m), 733 (s), 794 (w), 912 (w), 957 (w), 1035 (w), 1063 (w), 1091 (w), 1118 (w), 1135 (w), 1216 (w), 1261 (w), 1299 (w), 1356 (m), 1449 (w), 2742 (vw), 2873 (m), 2913 (m), 2939 (m), 3223 (vw), 3484 (vw)

In einem Glas-NMR-Röhrchen wird eine Probe des isolierten farblosen Feststoffes in Methanol- d_4 gelöst und 20 μl bidestilliertes Wasser werden zugegeben. Der Anteil von $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$ wird in unregelmäßigen Zeitintervallen von mehreren Stunden mittels ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Zeit [h]	$(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$ [mol-%]
0,25	95,8
1	95,7
2	93,1
3,25	94,4
5	90,8
6	88,7
20,5	72,0
22,5	70,2
24	67,4
28,5	59,7
46,25	45,4
50,75	42,5

6.11 Reaktionen mit *N*-Alkyltris(perfluoralkyl)phosphazenen

6.11.1 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$ und CH_3OH

In einem 50 ml Zweihalskolben wird *N*-Butyltris(pentafluorethyl)phosphazenen, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$, (5,151 g; 11,2 mmol) in 10 ml THF gelöst und erwärmt (60 °C). Methanol, CH_3OH , (0,406 g; 12,7 mmol), gelöst in 5 ml THF, wird langsam (innerhalb von 10 Minuten) zugetropft. Die farblose Reaktionslösung wird 3 h bei 60 °C, 1 h bei 75 °C und 9,5 h bei 80 °C gerührt, wobei sie sich gelb färbt. Das Lösungsmittel und flüchtige Komponenten werden im Vakuum bei 0 °C entfernt. Durch Kondensation im Vakuum bei RT bis 45 °C werden 1,336 g eines Gemisches aus Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurebutylmethanamid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)$, (88 mol-%) und Trimethylphosphat, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$, (12 mol-%) als klare und farblose Flüssigkeit isoliert. Während der Kondensation bei 45 °C sublimiert

Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurebutylamid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$, als farbloser und kristalliner Feststoff.

NMR-Spektroskopie (δ in ppm)

$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)$ in CD_3CN -Film

^1H : 0,28 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,4$ Hz, 3H), 0,68 (m, 2H), 0,94 (m, 2H), 2,21 (d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 10,3$ Hz, 3H), 2,58 (m, 2H)

^{19}F : -122,8 (d, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 76,0$ Hz, 4F), -82,5 (s, 6F)

^{31}P : 10,7 (quim, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 75,9$ Hz, 1P)

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ in CD_3CN -Film

^1H : 3,02 (d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11,0$ Hz, 1H)

^{31}P : 1,20 (dec, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11,0$ Hz, 1P)

$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$ in CD_3CN

^1H : 0,94 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,4$ Hz, 3H), 1,38 (m, 2H), 1,56 (m, 2H), 3,17 (m, 2H), 5,20 (m, 1H)

^{19}F : -125,4 (m, 4F), -80,8 (m, 6F)

^{31}P : 11,3 (quim, $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 80,3$ Hz, 1P)

6.10.2 Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

In einem 50 ml Zweihalskolben wird *N*-Butyltris(pentafluorethyl)phosphazen, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NC}_4\text{H}_9$, (6,106 g; 13,3 mmol) in 15 ml THF gelöst. Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, (0,694 g; 15,1 mmol) wird zugegeben und die farblose Reaktionslösung wird 2,5 h bei 40 °C und 8,5 h bei 60 °C gerührt, wobei sie sich gelb färbt. Das Lösungsmittel und flüchtige Komponenten werden im Vakuum bei 0 bis 35 °C entfernt. Durch Kondensation im Vakuum bei 40 bis 45 °C wird Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurebutylethylamid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$, (0,268 g; 0,7 mmol) als klare und farblose Flüssigkeit in 5 %-iger Ausbeute und 95 %-iger Reinheit isoliert. Während der Kondensation bei 40 bis 45 °C sublimiert Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurebutylamid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$, als farbloser und kristalliner Feststoff.

NMR-Spektroskopie (in CD₃CN, δ in ppm)

(C₂F₅)₂P(O)N(C₂H₅)(C₄H₉)

¹H: 0,96 (t, ³J(¹H-¹H) = 7,3 Hz, 3H), 1,22 (t, ³J(¹H-¹H) = 7,1 Hz, 3H), 1,36 (m, 2H), 1,61 (m, 2H), 3,26 (m, 2H), 3,35 (dq, ³J(¹H-³¹P) = 11,0 Hz, ³J(¹H-¹H) = 7,1 Hz, 2H)

¹⁹F: -121,9 (d, ²J(¹⁹F-³¹P) = 76,1 Hz, 4F), -80,9 (m, 6F)

³¹P: 11,7 (quim, ²J(¹⁹F-³¹P) = 76,2 Hz, 1P)

(C₂F₅)₂P(O)NHC₄H₉

¹H: 0,94 (t, ³J(¹H-¹H) = 7,3 Hz, 3H), 1,38 (m, 2H), 1,56 (m, 2H), 3,17 (dq, ³J(¹H-³¹P) = 10,3 Hz, ³J(¹H-¹H) = 7,0 Hz, 2H), 5,20 (m, 1H)

¹⁹F: -125,5 (m, 4F), -80,8 (m, 6F)

³¹P: 11,3 (quim, ²J(¹⁹F-³¹P) = 80,6 Hz, 1P)

6.10.3 Reaktion von (C₂F₅)₃P=NC₄H₉ und CF₃CH₂OH

In einem 25 ml Kolben wird 2,2,2-Trifluorethanol, CF₃CH₂OH, (0,822 g; 8,2 mmol) zu gekühltem *N*-Butyltris(pentafluorethyl)phosphazen, (C₂F₅)₃P=NC₄H₉, (3,820 g; 8,3 mmol) gegeben. Das zweiphasige Reaktionsgemisch wird 1 h bei 0 °C, 11 h bei 40 °C und 16 h bei 80 °C gerührt. Danach ist die untere Phase gelb gefärbt und die obere weiterhin farblos. NMR-spektroskopisch kann in der oberen Phase fast ausschließlich *N*-Butyltris(pentafluorethyl)phosphazen, (C₂F₅)₃P=NC₄H₉, nachgewiesen werden. In der unteren Phase ist eine Vielzahl von Phosphorverbindungen zu detektieren, vor allem im Bereich von -170 bis -150 ppm und -10 bis 30 ppm.

6.12 Quantenchemische Berechnungen

Quantenchemische Berechnungen werden mit dem Programm Gaussian 03^[169] unter Nutzung des HPC-Clusters GAUSS des "Zentrums für Informations- und Medientechnologie" (ZIM) an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Die Geometrien von isolierten Molekülen bzw. Ionen in der Gasphase, sowie die NBO-Ladungen und IR- und Ramanschwingungen werden mit der DFT-Methode B3LYP berechnet. Für neutrale Moleküle wird der Basissatz 6-311G(2d,p), für

Experimenteller Teil

komplexe Anionen der Basissatz 6-311++G(2d,p) verwendet. Die optimierten Geometrien entsprechen einem Minimum auf der jeweiligen Energiehyperfläche. Die Ergebnisse der Berechnungen werden mit dem Programm GaussView 3.0^[170] ausgewertet.

7. Zusammenfassung

Mit der Zielsetzung, eine technisch einsetzbare Methode zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureestern, $(R_F)_2P(O)OR$, zu entwickeln, wurde die Reaktion von Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden, $(R_F)_3P=O$, mit kommerziell erhältlichen Alkoholen systematisch untersucht. Durch die Verwendung von Alkalimetallfluoriden bzw. Tetramethylammoniumfluorid als Katalysator konnte die Reaktivität des Phosphinoxides unter Bildung von Fluoroxotris(perfluoralkyl)phosphaten, $M[(R_F)_3P(F)O]$, als Intermediate deutlich erhöht werden. Auf diese Weise ist es erstmals gelungen, eine Methode zu generieren, die die Herstellung der gewünschten Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester in hohen Reinheiten und moderaten bis guten Ausbeuten erlaubt. Hierbei wurden Tris(perfluoralkyl)phosphinoxide und Alkohole in Gegenwart von katalytischen Mengen (0,1 bis 0,2 mol-%) Alkalimetallfluoriden bzw. Tetramethylammoniumfluorid umgesetzt. Der herausragende Vorteil dieser Methode ist, dass sie auf ein breites Spektrum von Alkoholen anwendbar ist. Eingesetzte Alkohole waren sowohl Alkylalkohole, als auch Alkohole von Alkenen, Alkinen, Ethern, Alkylhalogeniden, Aromaten, teilfluorierten oder deuterierten Alkanen. Erst so wurde ein Zugang zu funktionalisierten Phosphinsäureestern möglich. Die Reaktion wurde ohne Lösungsmittel bei moderaten Reaktionsbedingungen (Normaldruck, 0 °C bis RT) durchgeführt, so dass diese Reaktionsführung den Einsatz funktioneller Gruppen tolerierte.

Systematische Untersuchungen des Herstellungsprozesses von Fluoroxotris(perfluoralkyl)phosphaten zeigten bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ebenfalls die Bildung von Difluoroxobis(perfluoralkyl)phosphaten, $M[(R_F)_2P(F)_2O]$. Dabei bildeten Rubidium-, Cäsium- und Tetramethylammoniumfluorid bevorzugt die Difluorphosphate, wohingegen Natrium- und Kaliumfluorid bevorzugt die Bildung der Monofluorphosphate zeigten.

Die erfolgreiche *in-situ*-Kristallzucht von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$ ermöglichte erste Strukturuntersuchungen an Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureestern auf der Grundlage von Röntgenbeugungsdaten. Die Selbstorganisation des Festkörpers wird bestimmt

durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen. Dabei sind endlose Ketten das dominierende Strukturmotiv.

Das relativ hohe Alkylierungspotential der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester wurde durch Reaktionen mit einer Vielzahl unterschiedlicher Lewisbasen belegt. Dabei wurde die Alkylierungsstärke anhand einer Modellreaktion mit Diphenylsulfid untersucht und mit der Alkylierungsmittel Methyltriflat, Dimethylsulfat und Trifluoressigsäuremethylester verglichen. Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester können als sehr starke Alkylierungsmittel zwischen Dimethylsulfat und Methyltriflat eingeordnet werden und tolerieren gleichzeitig eine Vielzahl von Alkylresten und funktionellen Gruppen. Dies macht sie zu einer einzigartigen Klasse von Übertragungsreagenzien, da die Verwendung gängiger starker Alkylierungsmittel wie Alkyltriflate oder Dialkylsulfate auf die entsprechenden Methyl- und Ethylderivate beschränkt ist.

Die Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureester erwiesen sich aufgrund der Vielseitigkeit der zu übertragenden Reste als sehr gut geeignet für die Herstellung von funktionalisierten Ionischen Flüssigkeiten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von neuen Ionischen Flüssigkeiten mit Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Ionen, $[\text{Kation}][(\text{R}_F)_2\text{PO}_2]$, synthetisiert. Dabei konnten diese Ionischen Flüssigkeiten unter milden Reaktionsbedingungen (Normaldruck, 0 bis 45 °C) mit nahezu quantitativen Ausbeuten und guten bis sehr guten Reinheiten isoliert werden.

Die ausführlichen thermoanalytischen Untersuchungen erweitern das Wissen über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Ionischen Flüssigkeiten. Die thermische Stabilität von Bis(perfluoralkyl)phosphinaten ist sehr hoch und kann zwischen der von Trifluortris(perfluoralkyl)phosphaten und Trifluormethansulfonaten bzw. Bis(trifluormethansulfonyl)amiden eingruppiert werden. Durch Funktionalisierung der Kationen wird die thermische Stabilität in Abhängigkeit der funktionellen Gruppe herabgesetzt, wohingegen der Einfluss auf den Schmelzpunkt ambivalent ist.

Die vorgestellten Festkörperstrukturen von $[\text{MMIM}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$, $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ und $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{CNHCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ bilden die Grundlage für erste strukturelle Untersuchungen an niedrig schmelzenden Bis(perfluoralkyl)phosphinaten. Die vorherrschenden Wechselwirkungen sind erwartungsgemäß Coulomb-Kräfte. Dabei ist die Verbrückung von Kationen und Anionen über Wasserstoffbrückenbindungen strukturbestimmend und konnte für Rückschlüsse auf die relative Lage der Schmelzpunkte herangezogen werden.

Zusammenfassung

Die für die Synthese von Phosphinsäureestern entwickelte Methode konnte nicht auf die Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureamiden, $(R_F)_2P(O)ONRR'$, übertragen werden. Bei der Umsetzung von Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden mit sekundären Aminen in der Gegenwart von katalytischen Mengen Kaliumfluorid konnte zwar die Bildung von Phosphinsäuredialkylamiden beobachtet werden, jedoch war die Reaktion nicht selektiv. Die systematische Variation der Elektrophilie des Phosphoratoms und der Nucleophilie des Stickstoffatoms führte zu keiner Verbesserung und zeigte, dass vor allem der sterische Anspruch des sekundären Amins die Bildung des Säureamids störte. Durch Derivatisierung von Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden kann diese sterische Hinderung umgangen werden.

Wird eine Perfluoroalkylgruppe durch ein kleineres Fluoratom ersetzt, gelangt man zu den Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurefluoriden, $(R_F)_2P(O)F$, die bis dato eine nicht intensiv erforschte Substanzklasse waren. Durch Modifikation einer literaturbekannten Synthese wurden im Rahmen dieser Arbeit $(C_2F_5)_2P(O)F$ und $(C_4F_9)_2P(O)F$ als Reinsubstanzen isoliert.

Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurefluoride sind sehr reaktive Verbindungen und reagieren mit Trimethylsilyl(alkyl)aminen, $(CH_3)_3SiNHR$, nahezu quantitativ zu Phosphinsäuremonoalkylamiden. Auf diese Weise wurden Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurebutylamid, $(C_2F_5)_2P(O)NHC_4H_9$, und das entsprechende Nonfluorbutylderivat, $(C_4F_9)_2P(O)NHC_4H_9$, synthetisiert. Die Reaktionen mit sekundären Aminen, R_2NH , und tertiären trimethylsilylierten Aminen, $(CH_3)_3SiNR_2$, zu den gewünschten Dialkylamiden blieben jedoch aus.

Eine andere Synthesestrategie wurde durch die Verwendung von Tris(perfluoralkyl)phosphazenen, $(R_F)_3P=NR$, verfolgt, die durch Umsetzung von Difluortris(perfluoralkyl)phosphoranen, $(R_F)_3PF_2$, mit *N*-Alkyltrimethylsilylaminen, $(CH_3)_3SiNHR$, und anschließender Abstraktion von Fluorwasserstoff mittels einer Base zugänglich sind. Auf diese Weise konnte *N*-Butyltris(pentafluorethyl)phosphazen, $(C_2F_5)_3P=NC_4H_9$, mit der sterisch anspruchsvollen Butylgruppe am Stickstoffatom zugänglich gemacht werden. Durch Reaktion des Phosphazens mit kurzkettigen Alkoholen wie Methanol oder Ethanol konnten erstmals Alkoxy-*N*-Butylbis(pentafluorethyl)phosphazene, $(C_2F_5)_2(RO)P=NC_4H_9$, nachgewiesen werden, die die Zwischenstufe zu den Dialkylamiden waren. Diese Alkoxyphosphazene haben, ähnlich den

Zusammenfassung

Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureestern, alkylierende Eigenschaften. Durch intramolekulare Alkylierung konnten die entsprechenden Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuredialkylamide, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)$ bzw. $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$, gebildet werden. Die Untersuchung des Reaktionsmechanismus` belegte das deutliche Alkylierungspotential der P-O-R-Gruppe.

Im Verlauf dieser Arbeit konnte an mehreren Beispielen das Verhalten von Organophosphorverbindungen gegenüber Nucleophilen in Abhängigkeit der Kettenlänge der Perfluoralkylsubstituenten herausgearbeitet werden. Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurefluorid und Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuremonobutylamid reagieren mit Nucleophilen schneller als die jeweiligen Nonafluorbutyl-derivate. Der sterische Anspruch der C_4F_9 -Gruppen erschwert die Annäherung eines Nucleophils an das Phosphoratom. Durch die Bewegung der oberflächlich partiell negativ geladenen C_4F_9 -Ketten wird die Abschirmung des Phosphorzentrums effektiver als bei den kleineren C_2F_5 -Gruppen.

8. Summary

With the aim of developing a technically applicable method for the preparation of bis(perfluoroalkyl)phosphinic acid esters, $(R_F)_2P(O)OR$, the reaction of tris(perfluoroalkyl)phosphine oxide, $(R_F)_3P=O$, with commercially available alcohols was systematically investigated. By using alkali fluorides and tetramethylammonium fluoride, respectively, as catalysts, the reactivity of the phosphine oxide was increased significantly while forming fluorooxotris(perfluoroalkyl)phosphates, $M[(R_F)_3P(F)O]$, as intermediates. In this way, it was possible to generate a method which allows the preparation of the desired bis(perfluoroalkyl)phosphinic acid esters in high purity and moderate to good yields for the first time. Here tris(perfluoroalkyl)phosphine oxides and alcohols were reacted in the presence of catalytic amounts (0.1 to 0.2 mol-%) of alkali fluorides and tetramethylammonium fluoride respectively. The distinguished advantage of this method is that it is applicable to a broad range of alcohols. Alkyl alcohols as well as alcohols of alkenes, alkynes, ethers, alkyl halides, aromatics, partly fluorinated or deuterated alkanes were used. This made an access to functionalized phosphinic acid esters possible. The reaction was carried out without any solvent at moderate reaction conditions (atmospheric pressure, 0 °C to room temperature) so that the use of functional groups is tolerated.

Systematic investigations of the formation process of fluorooxotris(perfluoroalkyl)phosphates at different reaction conditions show also the formation of difluorooxobis(perfluoroalkyl)phosphates, $M[(R_F)_2P(F)_2O]$. Thereby rubidium, caesium and tetramethylammonium fluoride preferably formed difluorophosphates, whereas sodium and potassium fluoride preferably showed the formation of monofluorophosphates.

The successful *in-situ* crystal growth of $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$ allows structural investigations of bis(perfluoroalkyl)phosphinic acid esters based on X-ray diffraction for the first time. The self-assembly of the solid is determined by dipole-dipole interactions and hydrogen bonding. Thereby endless chains are the dominant structural motif.

The relative high alkylating potential of bis(perfluoroalkyl)phosphinic acid esters was proved by reactions with a wide range of different Lewis bases. By means

of a model reaction with diphenyl sulphide, the alkylating power was investigated and compared to the alkylating power of methyl triflate, dimethyl sulfate and trifluoroacetic acid methylester. Bis(perfluoroalkyl)phosphinic acid esters can be classified as very strong alkylating agents and grouped between dimethyl sulfate and methyl triflate while tolerating a broad range of functional groups. This makes them to a unique class of transfer agents since the application of common alkylating agents such as alkyl triflates or dialkyl sulfates is limited to the corresponding methyl and ethyl derivatives.

Due to the versatility of the transferable moieties, bis(perfluoroalkyl)phosphinic acid esters proved to be very suitable for the preparation of functionalized ionic liquids. In the context of this work, a large number of novel ionic liquids with bis(perfluoroalkyl)phosphinate ions, [cation][$(R_F)_2PO_2$], was synthesised. These ionic liquids were isolated in virtually quantitative yields and good to very good purities at mild reaction conditions (atmospheric pressure, 0 to 45 °C).

The detailed thermoanalytical investigations expand the knowledge of structure-property relationships of ionic liquids. The thermal stability of bis(perfluoroalkyl)phosphinates is very high and can be classified between the thermal stability of trifluorotris(perfluoroalkyl)phosphates and trifluoromethanesulfonates and bis(trifluoromethanesulfonyl)amides, respectively. By functionalization of the cations, the thermal stability decreases according to the functional group whereas the influence on the melting point is ambivalent. The presented solid state structures of [MMIM][$(C_2F_5)_2PO_2$], [$(C_6H_5O)_3PCH_3$][$(C_2F_5)_2PO_2$] and [$((H_3C)_2N)_2CNHCH_3$][$(C_2F_5)_2PO_2$] provide the basis for the first structural investigations of low-melting bis(perfluoroalkyl)phosphinates. The predominant interactions are Coulomb forces as expected. The bridging of cations and anions by hydrogen bonding is structure-determining and can be used to draw conclusions about the relative position of melting points.

The developed method for the synthesis of phosphinic acid esters could not be applied to the preparation of bis(perfluoroalkyl)phosphinic acid amides, $(R_F)_2P(O)ONRR'$. Though, the formation of phosphinic acid dialkylamides is observed by reacting tris(perfluoroalkyl)phosphine oxides with secondary amines in the presence of catalytic amounts of potassium fluoride, the reaction was not selective. The systematic variation of the electrophilicity of the phosphorus atom and of the nucleophilicity of the nitrogen atom did not lead to any improvement and

Summary

showed that the formation of the acid amide was mainly hindered by the steric demand of the secondary amine. This steric hindrance can be avoided by derivatisation of tris(perfluoroalkyl)phosphine oxides.

Substitution of one perfluoroalkyl group by a smaller fluorine atom leads to the bis(perfluoroalkyl)phosphinic acid fluorides, $(R_F)_2P(O)F$, which were a non intensely researched class of compounds until now. By modifying a reported procedure, $(C_2F_5)_2P(O)F$ and $(C_4F_9)_2P(O)F$ were isolated as pure substances in the context of this work.

Bis(perfluoroalkyl)phosphinic acid fluorides are very reactive compounds and they almost quantitatively form phosphinic acid monoalkylamides by the reaction with trimethylsilyl(alkyl)amines, $(CH_3)_3SiNHR$. In this manner, bis(pentafluoroethyl) phosphinic acid butylamide, $(C_2F_5)_2P(O)NHC_4H_9$, and the corresponding nonafluorobutyl derivative, $(C_4F_9)_2P(O)NHC_4H_9$, were synthesised. However, the formation of the desired dialkylamides failed to appear by reactions with secondary amines, R_2NH , and tertiary trimethylsilylated amines, $(CH_3)_3SiNR_2$.

A different synthesis strategy was pursued by using tris(perfluoroalkyl)phosphazenes, $(R_F)_3P=NR$, which are accessible by reaction of difluorotris(perfluoroalkyl)phosphoranes, $(R_F)_3PF_2$, with *N*-alkyltrimethylsilylamines, $(CH_3)_3SiNHR$, followed by elimination of hydrogen fluoride by means of a base. In this manner, *N*-butyltris(pentafluoroethyl)phosphazene, $(C_2F_5)_3P=NC_4H_9$, featuring the sterically demanding butyl moiety was prepared. By reacting the phosphazene with short-chained alcohols such as methanol or ethanol, alkoxy-*N*-butylbis(pentafluoroethyl)phosphazenes, $(C_2F_5)_2(RO)P=NC_4H_9$, were proved for the first time. These alkoxyphosphazenes were intermediates during the formation of the dialkylamides and show alkylating properties similar to the bis(perfluoroalkyl)phosphinic acid esters. By means of intramolecular alkylation, the corresponding bis(pentafluoroethyl)phosphinic acid dialkylamides, $(C_2F_5)_2P(O)N(CH_3)(C_4H_9)$ and $(C_2F_5)_2P(O)N(C_2H_5)(C_4H_9)$, respectively, were formed. The investigation of the reaction mechanism proved the distinct alkylating potential of the P-O-R-moiety.

In the course of this work, the behaviour of organophosphorus compounds towards nucleophiles was explored according to the chain length of the perfluoroalkyl substituents. Tris(pentafluoroethyl)phosphine oxide, bis(pentafluoroethyl)phosphinic acid fluoride and bis(pentafluoroethyl)phosphinic acid monobutylamide react faster

Summary

with nucleophiles than the corresponding nonafluorobutyl derivatives. The steric demand of the C_4F_9 -groups makes the approach of a nucleophile to the phosphorus atom difficult. Because of the motion of the surficial partial negatively charged C_4F_9 -chains the shielding of the phosphorus centre is more effective than in the case of smaller C_2F_5 -groups.

9. Literaturverzeichnis

- [1] P. Thénard, *Liebigs Ann. Chem.* **1845**, 55, 27.
- [2] A. W. Hofmann, *Chem. Ber.* **1871**, 4, 205.
- [3] A. W. Hofmann, *Chem. Ber.* **1872**, 5, 104.
- [4] L. D. Quin, *A guide to organophosphorus chemistry* Wiley-Interscience, New York, **2000**.
- [5] A. Michaelis, R. Kaehne, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 1048.
- [6] A. Arbusow, *Chem. Zentr.* **1906**, 2, 1639.
- [7] P. A. Levene, *J. Biol. Chem.* **1919**, 40, 415.
- [8] W. Lange, G. v. Krueger, *Chem. Ber.* **1932**, 65, 1598.
- [9] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [10] F. R. Hartley, *The chemistry of organophosphorus compounds*, Wiley, Chichester, **1992**.
- [11] P. D. Henson, K. Naumann, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5645.
- [12] V. v. Rheenen, D. Y. Cha, W. M. Hartley, *Org. Synth.* **1978**, 58, 43.
- [13] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [14] R. R. Holmes, *Pentacoordinated phosphorus*, American Chem. Soc., Washington, D.C., **1980**.
- [15] R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 433.
- [16] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 933.
- [17] I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie, F. Ramirez, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 288.
- [18] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [19] F. W. Bennett, G. R. A. Brandt, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *Nature* **1950**, 166, 225.
- [20] H. J. Emeléus, J. D. Smith, *J. Chem. Soc.* **1959**, 375.
- [21] F. W. Bennett, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1953**.
- [22] A. B. Burg, G. Brendel, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3198.
- [23] G. S. Harris, *J. Chem. Soc.* **1958**, 512.

- [24] R. N. Haszeldine, B. O. West, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3631.
- [25] F. W. Bennett, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3598.
- [26] F. W. Bennett, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3896.
- [27] H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, R. C. Paul, *J. Chem. Soc.* **1955**, 563.
- [28] H.-G. Horn, *Chem.-Ztg.* **1971**, 95, 742.
- [29] H. G. Ang, G. Manoussakis, Y. O. El-Nigumi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, 30, 1715.
- [30] A. H. Cowley, T. A. Furtch, D. S. Dierdorf, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 523.
- [31] J. J. Kampa, J. W. Nail, R. J. Lagow, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1334.
- [32] J. H. Simons, W. J. Harland, *J. Electrochem. Soc.* **1949**, 95, 47.
- [33] V. Y. Semerii, V. A. Stephanov, N. V. Ignat'ev, G. G. Furin, L. M. Yagupolskii, *J. Gen. Chem. USSR, Engl. Transl.* **1985**, 55, 2415.
- [34] N. Ignat'ev, P. Sartori, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 103, 57.
- [35] U. Heider, V. Hilarius, P. Sartori, N. Ignatiev, DE 19846636A1, Merck Patent GmbH, **2000**.
- [36] L. Hey, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1933**, 531.
- [37] A. B. Burg, A. J. Sarkis, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 238.
- [38] G. W. Fenton, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1929**, 2341.
- [39] C. R. Hilliard, N. Bhuvanesh, J. A. Gladysz, J. Blümel, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 1742.
- [40] D. M. Lemal, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1.
- [41] K. D. Sen, *Electronegativity*, Springer, Berlin, **1987**.
- [42] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [43] J. Apel, J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 453, 53.
- [44] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [45] M. Schmidt, U. Heider, A. Kuehner, R. Oesten, M. Jungnitz, N. Ignat'ev, P. Sartori, *J. Power Sour.* **2001**, 97-98, 557.
- [46] M. B. Herath, S. E. Creager, A. Kitaygorodskiy, D. D. DesMarteau, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 2871.
- [47] N. V. Ignat'ev, D. Bejan, H. Willner, *Chim. Oggi* **2011**, 29, 32.
- [48] A. B. Burg, I. B. Mishra, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1199.
- [49] N. V. Pavlenko, V. N. Zavatskii, V. Y. Semerii, G. I. Matyushecheva, L. M. Yagupol'skii, *J. Gen. Chem. USSR, Engl. Transl.* **1989**, 59, 474.

- [50] N. Ignatyev, U. Welz-Biermann, H. Willner, A. Kucheryna, WO 2005/049555A1, Merck Patent GmbH, **2005**.
- [51] T. Mahmood, J.-M. Bao, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2913.
- [52] R. G. Cavell, T. L. Charlton, W. Sim, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1131.
- [53] N. Ignatyev, U. Welz-Biermann, M. Heckmeier, G. Bissky, H. Willner, WO 2006/128563A1, Merck Patent GmbH, **2006**.
- [54] N. V. Pavlenko, G. I. Matyushecheva, V. Y. Semenii, L. M. Yagupol'skii, *J. Gen. Chem. USSR, Engl. Transl.* **1985**, 55, 1410.
- [55] L. M. Yagupol'skii, N. V. Pavlenko, N. V. Ignat'ev, G. I. Matyushecheva, V. Y. Semenii, *J. Gen. Chem. USSR, Engl. Transl.* **1984**, 54, 297.
- [56] S. Benefice-Malouet, H. Blancou, A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.* **1985**, 30, 171.
- [57] M. B. Herath, S. E. Creager, A. Kitaygorodskiy, D. D. DesMarteau, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 14972.
- [58] R. M. Mininni, Y. Mohajer, A. Garito, A. A. Panackal, J. A. Virgilio, US 2003/0189193A1, **2003**.
- [59] R. G. Cavell, A. A. Pinkerton, W. Sim, A. J. Tomlinson, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2901.
- [60] R. G. Cavell, R. D. Leary, A. J. Tomlinson, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2573.
- [61] R. G. Cavell, R. D. Leary, A. J. Tomlinson, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2578.
- [62] R. G. Cavell, A. R. Sanger, R. D. Leary, A. J. Tomlinson, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1374.
- [63] N. Ignatyev, E. F. Aust, D. Bejan, H. Willner, WO 2010/009791A1, Merck Patent GmbH, **2010**.
- [64] N. Ignatyev, D. Bejan, H. Willner, WO 2010/012359A1, Merck Patent GmbH, **2010**.
- [65] U. Welz-Biermann, N. Ignatyev, M. Weiden, U. Heider, A. Kucheryna, H. Willner, P. Satori, WO 03/087110A1, Merck Patent GmbH, **2003**.
- [66] T. Mahmood, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3128.
- [67] V. Y. Semenii, V. N. Zavatskii, N. N. Kalibabchuk, E. V. Ryl'tsev, V. V. Malovik, *J. Gen. Chem. USSR, Engl. Transl.* **1978**, 48, 1213.
- [68] N. Ignatyev, U. Welz-Biermann, M. Schmidt, M. Weiden, U. Heider, H. Willner, P. Satori, A. Miller, WO 03/087020A1, Merck Patent GmbH, **2003**.

- [69] F. Fringuelli, D. Lanari, F. Pizzo, L. Vaccaro, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3928.
- [70] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [71] A. Behr, W. Keim, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 862.
- [72] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [73] H. D. B. Jenkins, K. P. Thakur, *J. Chem. Edu.* **1979**, 56, 576.
- [74] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
- [75] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7619.
- [76] N. V. Pavlenko, L. M. Yagupol'skii, *J. Gen. Chem. USSR, Engl. Transl.* **1989**, 59, 469.
- [77] J. D. Crabtree, R. N. Haszeldine, A. J. Parker, K. Ridings, R. F. Simmons, S. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 111.
- [78] G. Lamoureux, C. Agüero, *ARKIVOC* **2009**, i, 251.
- [79] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, G. A. Broker, W. R. Pitner, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2002**, 4, 407.
- [80] M. Schmidt, N. Ignatyev, U. Heider, P. Satori, A. Kucheryna, WO 03/053918A2, Merck Patent GmbH, **2003**.
- [81] N. Ignatyev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, H. Willner, WO 2006/063656A1, Merck Patent GmbH, **2006**.
- [82] F. Janssens, C. Le Fevere de Ten Hove, EP 1757570A1, Solvay, **2007**.
- [83] M. J. Nappa, M. V. N. Rao, A. C. Sievert, WO 2008/054780A2, Du Pont de Nemours and Company, **2008**.
- [84] H. Hacklin, W. Offermann, G.-V. Röschenthaler, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1985**, 25, 79.
- [85] E. E. Nifantiev, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, A. I. Zavalishina, L. A. Vorobjev, *Tetrahedron* **1981**, 37, 3183.
- [86] C. Krawiecki, J. Michalski, *J. Chem. Soc.* **1960**, 881.
- [87] S. Trinh, A. Moraly, J.-M. Gailliard, DE 2545148A1, Philagro, **1976**.
- [88] N. V. Ignat'ev, *Persönliche Mitteilung* **2011**.
- [89] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen (Band 4: ¹⁹F-NMR-Spektroskopie)*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**.
- [90] WebCSD.

- [91] T. Koop, J. Bookhold, M. Shiraiwa, U. Pöschl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19238.
- [92] E. B. Moore, V. Molinero, *Nature* **2011**, *479*, 506.
- [93] P. G. Debenedetti, H. E. Stanley, *Physics Today* **2003**, *56*, 40.
- [94] P. C. Jains, S. R. S. Kafle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *129*, 199.
- [95] S. S. N. Murthy, Gangasharan, S. K. Nayak, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 509.
- [96] M. K. Tasz, A. Gamliel, O. P. Rodriguez, T. M. Lane, S. E. Cremer, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6281.
- [97] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50.
- [98] B. A. Arbusow, *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 307.
- [99] G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 109.
- [100] G. Aksnes, D. Aksnes, *Acta Chem. Scan.* **1964**, *18*, 38.
- [101] K. S. Colle, E. S. Lewis, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 571.
- [102] E. S. Lewis, K. S. Colle, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4369.
- [103] L. Kolditz, K. Lehmann, W. Wieker, A.-R. Grimmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *360*, 259.
- [104] L. L. Tolstikova, A. V. Bel'skikh, B. A. Shainyan, *Russ. J. Gen. Chem.* **2011**, *81*, 474.
- [105] R. M. Ibberson, M. T. F. Telling, S. Parsons, *Acta Crystallogr.* **2006**, *B62*, 280.
- [106] R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *105*, 221.
- [107] H. Weingärtner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664.
- [108] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263.
- [109] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965.
- [110] J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. D. Long, D. Haworth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 299.
- [111] N. V. Ignat'ev, H. Willner, P. Sartori, *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 1183.
- [112] N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1150.
- [113] D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Chem. Commun.* **2001**, 1430.
- [114] M. Freemantle, *Chem. Eng. News* **1998**, *76*, 32.
- [115] M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391.

- [116] S. Stolte, J. Arning, U. Bottin-Weber, M. Matzke, F. Stock, K. Thiele, M. Uerdingen, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, *Green Chem.* **2006**, *8*, 621.
- [117] J. Ranke, S. Stolte, R. Störmann, J. Arning, B. Jastorff, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2183.
- [118] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2627.
- [119] N. Ignatyev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, H. Willner, WO 2006/063654A1, Merck Patent GmbH, **2006**.
- [120] D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, A. Tschersich, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7303.
- [121] P. Wasserscheid, *Nature* **2006**, *439*, 797.
- [122] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831.
- [123] W. H. Awad, J. W. Gilman, M. Nyden, R. H. Harris, T. E. Sutto, J. Callahan, P. C. Trulove, H. C. DeLong, D. M. Fox, *Thermochim. Acta* **2004**, *409*, 3.
- [124] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta* **2000**, *357-358*, 97.
- [125] C. Hardacre, J. D. Holbrey, P. B. McCormac, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 346.
- [126] J. Golding, S. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Green Chem.* **2002**, *4*, 223.
- [127] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnston, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 1636.
- [128] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
- [129] D. Bejan, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal **2010**.
- [130] C. Nikolaou, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2009**.
- [131] M. Meyer, *Persönliche Mitteilung* **2012**.
- [132] K. W. Oliver, S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2017.
- [133] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- [134] R. P. Singh, B. Twamley, J. M. Shreeve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4089.

- [135] N. V. Ignat'ev, *Persönliche Mitteilung* **2009**.
- [136] S. N. Baker, G. A. Baker, M. A. Kane, F. V. Bright, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9663.
- [137] K. R. Harris, L. A. Woolf, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 1777.
- [138] J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, J. K. Dixon, Jessica L. Anderson, J. F. Brennecke, *J. Chem. Thermodynam.* **2005**, *37*, 559.
- [139] J. A. Widegren, A. Laesecke, J. W. Magee, *Chem. Commun.* **2005**, 1610.
- [140] K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275.
- [141] S. Peng, M.-H. Hung, *J. Fluorine Chem.* **2012**, *133*, 77.
- [142] M. P. Krafft, J. G. Riess, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1714.
- [143] L. Caillier, E. T. d. Givenchy, R. Levy, Y. Vandenberghe, S. Geribaldi, F. Guittard, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *332*, 201.
- [144] G. Kostov, F. Boschet, B. Ameduri, *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 1192.
- [145] A. B. Lindstrom, M. J. Strynar, E. L. Libelo, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 7954.
- [146] M. Houde, A. O. D. Silva, D. C. G. Muir, R. J. Letcher, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 7962.
- [147] M. H. Streatfeild, C. Henderson, L. A. K. Staveley, A. G. M. Ferreira, I. M. A. Fonseca, L. Q. Lobo, *J. Chem. Thermodynam.* **1987**, *19*, 1163.
- [148] R. Battino, P. G. Seybold, F. C. Campanell, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 727.
- [149] K. J. Krost, E. D. Pellizzari, S. G. Walburn, S. A. Hubbard, *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 810.
- [150] R. C. Dobbie, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2894.
- [151] W. Mahler, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 352.
- [152] N. Ignatyev, U. Welz-Biermann, M. Schmidt, A. Kucheryna, H. Willner, WO2005/049628A1, Merck Patent GmbH, **2005**.
- [153] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 1167.
- [154] H. R. Allcock, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 315.
- [155] M. Gleria, R. De Jaeger, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2001**, *11*, 1.
- [156] M. Gleria, R. Bertani, R. De Jaeger, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2004**, *14*, 1.
- [157] H. R. Allcock, D. B. Patterson, T. L. Evans, *Macromolecules* **1979**, *12*, 172.
- [158] H. R. Allcock, C. R. de Denus, R. Prange, J. M. Nelson, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7999.

- [159] H. R. Allcock, J. M. Nelson, S. D. Reeves, *Macromolecules* **1997**, *30*, 50.
- [160] N. Ignatyev, U. Welz-Biermann, G. Bissky, H. Willner, A. Kucheryna, WO 2005/105815A1, Merck Patent GmbH, **2005**.
- [161] A. I. Hosein, X. F. Le Goff, L. Ricard, A. J. M. Caffyn, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1484.
- [162] R. G. Cavell, D. D. Poulin, K. I. The, A. J. Tomlinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 19.
- [163] G. M. Sheldrick, *SHELX-97*, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [164] K. Brandenburg, *Diamond*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2012**.
- [165] M. Aresta, A. Dibenedetto, M. Pascale, E. Quaranta, I. Tommasi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *605*, 143.
- [166] S. M. Heilmann, G. J. Drtina, E. P. Janulis, L. R. Krepski, J. K. Rasmussen, S. A. Babirad, D. M. Moren, D. S. Bonham, S. V. Pathre, G. W. Greening, *J. Fluorine Chem.* **1992**, *59*, 387.
- [167] S. H. Langer, S. Connell, I. Wender, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 50.
- [168] H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5802.
- [169] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [170] R. I. Dennington, T. Keith, J. M. Millam, K. Eppinnett, W. L. Hovell, R. Gilliland, *GaussView*, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, **2003**.

10. Anhang

Tabelle 10.1: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von $(C_4F_9)_3P=O$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}^a bzw. U_{iso}^b
P(1)	0,7723(1)	0,0661(2)	0,9687(1)	0,0018(1)
O(1)	1,0233(3)	0,0635(5)	0,9662(2)	0,0022(1)
C(1)	0,7010(30)	0,0863(9)	1,1347(18)	0,0023(4)
F(1)	0,4940(30)	0,0530(9)	1,1545(16)	0,0035(3)
F(2)	0,6590(20)	0,1662(6)	1,1422(12)	0,0036(3)
C(1A)	0,6970(30)	0,0363(9)	1,1378(16)	0,0016(3)
F(1A)	0,6658(18)	-0,0306(5)	1,1423(10)	0,0027(2)
F(2A)	0,5070(30)	0,0756(5)	1,1493(14)	0,0015(3)
C(2)	0,9080(20)	0,0681(15)	1,2574(14)	0,0011(4)
F(3)	1,0934(19)	0,0168(5)	1,2432(9)	0,0015(2)
F(4)	0,9790(30)	0,1319(8)	1,2245(15)	0,0039(4)
C(2A)	0,9040(30)	0,0623(15)	1,2386(13)	0,0021(5)
F(3A)	0,9680(20)	0,0001(5)	1,2269(10)	0,0017(2)
F(4A)	1,0850(20)	0,1153(8)	1,2450(16)	0,0044(4)
C(3)	0,8600(40)	0,0762(12)	1,3830(20)	0,0047(6)
F(5)	0,7480(20)	0,1327(7)	1,4040(14)	0,0027(3)
F(6)	0,7110(20)	0,0109(8)	1,4054(17)	0,0029(3)
C(3A)	0,8540(20)	0,0593(8)	1,3933(13)	0,0005(3)
F(5A)	0,6910(30)	0,1033(8)	1,4040(19)	0,0063(5)
F(6A)	0,7780(30)	-0,0111(10)	1,4100(20)	0,0071(5)
C(4)	1,0500(30)	0,0780(12)	1,4940(20)	0,0046(6)
F(7)	1,2480(30)	0,1015(8)	1,4853(18)	0,0068(4)
F(8)	1,0250(30)	0,0801(12)	1,6126(18)	0,0041(4)
F(9)	1,1420(30)	-0,0079(10)	1,4995(19)	0,0096(6)

Anhang

C(4A)	1,0910(20)	0,0615(10)	1,5020(13)	0,0003(3)
F(7A)	1,1930(20)	0,1321(6)	1,4949(14)	0,0029(3)
F(8A)	1,0120(30)	0,0570(8)	1,6162(16)	0,0030(5)
F(9A)	1,2290(20)	0,0131(8)	1,4903(15)	0,0034(3)
C(5)	0,6140(30)	-0,0227(11)	0,9295(19)	0,0024(4)
F(10)	0,6199(19)	-0,0649(6)	1,0337(11)	0,0030(3)
F(11)	0,3790(30)	-0,0135(10)	0,8640(18)	0,0022(4)
C(5A)	0,5850(30)	-0,0015(9)	0,8595(16)	0,0024(4)
F(10A)	0,4070(30)	-0,0208(11)	0,8962(16)	0,0026(4)
F(11A)	0,5270(20)	0,0335(6)	0,7279(11)	0,0033(3)
C(6)	0,7160(50)	-0,0718(16)	0,8400(20)	0,0033(8)
F(12)	0,8400(20)	-0,0994(6)	0,9509(12)	0,0037(3)
F(13)	0,8930(20)	-0,0591(7)	0,7657(13)	0,0041(3)
C(6A)	0,7440(40)	-0,0727(12)	0,8229(17)	0,0010(5)
F(12A)	0,7650(20)	-0,0255(7)	0,7296(13)	0,0040(3)
F(13A)	0,9470(20)	-0,0947(6)	0,9022(13)	0,0041(4)
C(7)	0,5470(40)	-0,1379(9)	0,7610(20)	0,0019(5)
F(14)	0,3960(50)	-0,1145(15)	0,6850(30)	0,0054(7)
F(15)	0,4500(20)	-0,1667(8)	0,8514(15)	0,0025(3)
C(7A)	0,6100(30)	-0,1352(10)	0,7720(20)	0,0023(5)
F(14A)	0,4280(40)	-0,1122(11)	0,6580(20)	0,0027(4)
F(15A)	0,5380(30)	-0,1789(9)	0,8635(18)	0,0055(4)
C(8)	0,7350(30)	-0,2084(9)	0,7307(17)	0,0032(4)
F(16)	0,5939(16)	-0,2602(4)	0,6852(8)	0,0035(2)
F(17)	0,8080(40)	-0,1593(10)	0,5981(16)	0,0059(4)
F(18)	0,9088(18)	-0,2222(6)	0,7880(10)	0,0028(2)
C(8A)	0,7180(30)	-0,1909(9)	0,6846(18)	0,0031(5)
F(16A)	0,8210(20)	-0,2360(6)	0,8293(12)	0,0068(3)
F(17A)	0,5577(14)	-0,2414(4)	0,6276(7)	0,0032(2)

Anhang

F(18A)	0,8370(40)	-0,1827(12)	0,6400(20)	0,0083(6)
C(9)	0,5940(20)	0,1368(8)	0,8419(14)	0,0013(3)
F(19)	0,3810(30)	0,1539(12)	0,8955(19)	0,0028(4)
F(20)	0,5350(18)	0,1050(5)	0,7339(10)	0,0023(2)
C(9A)	0,6200(30)	0,1591(9)	0,9191(19)	0,0020(4)
F(19A)	0,3860(40)	0,1443(12)	0,8669(19)	0,0023(5)
F(20A)	0,6350(20)	0,01961(6)	1,0394(12)	0,0036(3)
C(10)	0,7170(60)	0,2097(15)	0,8320(30)	0,0028(9)
F(21)	0,8410(20)	0,2292(6)	0,9533(11)	0,0033(3)
F(22)	0,8931(18)	0,1895(6)	0,7583(12)	0,0026(3)
C(10A)	0,7400(50)	0,2026(13)	0,8320(30)	0,0013(7)
F(21A)	0,7760(20)	0,1610(5)	0,7327(11)	0,0025(3)
F(22A)	0,9450(20)	0,2258(6)	0,8969(13)	0,0038(3)
C(11)	0,5680(40)	0,2721(10)	0,7760(20)	0,0021(5)
F(23)	0,4320(50)	0,2470(17)	0,6570(30)	0,0052(8)
F(24)	0,4050(20)	0,2941(8)	0,8414(15)	0,0061(4)
C(11A)	0,6070(40)	0,2737(10)	0,7559(18)	0,0022(5)
F(23A)	0,4000(50)	0,2447(14)	0,6740(30)	0,0029(4)
F(24A)	0,5080(20)	0,3066(7)	0,8592(12)	0,0029(3)
C(12)	0,6690(20)	0,3308(8)	0,7235(14)	0,0024(3)
F(25)	0,5224(14)	0,3874(5)	0,6766(9)	0,0050(2)
F(26)	0,7860(40)	0,3116(13)	0,6170(20)	0,0065(5)
F(27)	0,9479(17)	0,3484(6)	0,7686(12)	0,0054(3)
C(12A)	0,7520(30)	0,3270(7)	0,7009(15)	0,0009(3)
F(25A)	0,8720(20)	0,3607(6)	0,8140(11)	0,0040(3)
F(26A)	0,6236(11)	0,3806(4)	0,6407(8)	0,0025(2)
F(27A)	0,8400(30)	0,2940(13)	0,6070(20)	0,0059(5)

^a Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

^b Für alle isotrop verfeinerten Atome.

Anhang

Tabelle 10.2: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $(C_4F_9)_3P=O$ [\AA^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P(1)	0,017(1)	0,016(1)	0,021(1)	0,002(1)	0,004(1)	0,000(1)
O(1)	0,017(1)	0,023(1)	0,027(1)	-0,003(3)	0,006(1)	0,006(3)
C(1)	0,018(5)	0,013(7)	0,041(6)	-0,002(4)	0,010(4)	-0,002(3)
F(1)	0,014(4)	0,050(7)	0,044(6)	0,005(4)	0,015(2)	-0,011(4)
F(2)	0,052(6)	0,016(5)	0,035(6)	-0,004(4)	0,000(5)	0,014(4)
F(1A)	0,037(5)	0,026(5)	0,21(5)	-0,007(4)	0,010(4)	-0,020(4)
F(4)	0,047(8)	0,035(6)	0,035(6)	0,006(5)	0,007(6)	-0,012(6)
F(3A)	0,024(5)	0,009(4)	0,016(4)	0,000(3)	-0,003(4)	0,006(4)
F(4A)	0,032(6)	0,051(6)	0,049(6)	0,014(4)	0,007(4)	-0,021(4)
F(5)	0,037(7)	0,033(6)	0,014(4)	-0,002(5)	0,010(5)	0,024(5)
F(6)	0,019(5)	0,041(7)	0,029(5)	0,005(5)	0,010(4)	-0,002(4)
F(5A)	0,058(7)	0,096(10)	0,039(5)	-0,009(6)	0,016(5)	0,026(6)
F(6A)	0,093(9)	0,072(8)	0,045(6)	0,011(6)	0,005(6)	-0,051(7)
C(4)	0,046(9)	0,035(10)	0,059(9)	0,002(7)	0,015(7)	0,029(7)
F(7)	0,057(7)	0,087(9)	0,052(6)	0,014(6)	-0,005(5)	-0,020(6)
F(8)	0,035(6)	0,053(8)	0,031(7)	-0,004(6)	-0,007(5)	-0,008(5)
F(9)	0,113(10)	0,084(9)	0,088(8)	0,011(6)	0,008(7)	0,048(7)
F(7A)	0,028(6)	0,015(5)	0,035(5)	0,002(4)	-0,011(4)	-0,011(4)
F(8A)	0,050(7)	0,029(9)	0,017(5)	-0,001(4)	0,022(5)	-0,001(5)
F(9A)	0,021(5)	0,040(7)	0,040(6)	-0,010(5)	0,001(4)	0,005(4)
F(10)	0,045(5)	0,023(5)	0,027(5)	0,000(4)	0,016(4)	-0,008(4)
F(11)	0,007(4)	0,027(6)	0,031(6)	0,001(4)	-0,002(4)	-0,001(3)
F(11A)	0,044(5)	0,022(5)	0,027(5)	0,004(3)	-0,008(4)	0,006(4)
F(12)	0,042(6)	0,024(5)	0,033(6)	-0,001(5)	-0,023(5)	0,017(5)
F(13)	0,041(6)	0,042(6)	0,043(6)	-0,016(5)	0,012(5)	-0,007(5)
F(12A)	0,056(6)	0,030(5)	0,036(6)	0,003(5)	0,013(5)	-0,005(5)

Anhang

F(13A)	0,036(6)	0,029(6)	0,057(7)	-0,002(5)	0,011(5)	0,015(5)
F(14)	0,050(9)	0,057(8)	0,051(10)	-0,012(7)	0,003(7)	-0,020(6)
F(15)	0,023(6)	0,018(5)	0,035(5)	0,009(4)	0,008(5)	-0,009(4)
F(14A)	0,031(7)	0,025(6)	0,019(6)	0,001(4)	-0,012(6)	0,005(5)
F(15A)	0,077(9)	0,035(6)	0,055(6)	-0,010(5)	0,017(7)	-0,036(6)
F(17)	0,077(8)	0,066(8)	0,037(6)	-0,016(6)	0,022(6)	0,006(6)
F(16A)	0,074(6)	0,033(4)	0,093(7)	0,011(4)	0,002(5)	0,032(4)
F(18A)	0,077(8)	0,078(9)	0,105(11)	-0,025(7)	0,046(8)	0,015(7)
F(19)	0,016(5)	0,030(6)	0,035(8)	0,007(5)	-0,001(6)	0,008(4)
F(20)	0,029(4)	0,013(5)	0,023(5)	-0,001(3)	-0,006(4)	-0,006(3)
C(9A)	0,004(5)	0,018(6)	0,038(7)	-0,004(5)	0,005(4)	-0,002(3)
F(20A)	0,057(6)	0,027(5)	0,025(5)	-0,004(4)	0,009(5)	0,012(4)
F(21)	0,049(6)	0,027(5)	0,023(5)	-0,001(4)	0,005(5)	-0,012(5)
F(22)	0,018(4)	0,022(5)	0,038(5)	-0,002(4)	0,010(4)	-0,002(4)
F(21A)	0,32(5)	0,019(5)	0,027(5)	-0,003(4)	0,017(4)	-0,004(4)
F(22A)	0,030(5)	0,034(6)	0,045(6)	0,012(5)	-0,005(5)	0,003(4)
F(23)	0,050(10)	0,046(9)	0,051(11)	0,009(7)	-0,015(8)	-0,011(6)
F(24)	0,064(7)	0,036(6)	0,082(7)	0,011(5)	0,017(6)	0,015(5)
F(23A)	0,033(7)	0,022(6)	0,035(7)	0,018(5)	0,013(5)	0,009(5)
F(26)	0,086(10)	0,070(9)	0,053(7)	0,016(7)	0,045(7)	-0,003(7)
F(27)	0,043(5)	0,041(5)	0,076(6)	0,007(4)	0,011(4)	-0,020(3)
F(27A)	0,044(6)	0,074(9)	0,065(9)	0,005(7)	0,022(6)	0,000(6)

Anhang

Tabelle 10.3: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}^a bzw. U_{iso}^b
P(1)	0,5167(1)	0,1309(2)	0,2078(1)	0,0065(1)
O(1)	0,5335(2)	0,3382(5)	0,1515(2)	0,0083(1)
O(2)	0,5953(2)	-0,0633(5)	0,2209(2)	0,0077(1)
C(1)	0,3618(8)	0,0450(30)	0,1614(8)	0,0060(3)
C(2)	0,3351(17)	-0,0160(40)	0,0647(13)	0,0097(8)
F(1)	0,3459(9)	-0,1900(20)	0,1909(10)	0,0131(5)
F(2)	0,2863(10)	0,1850(30)	0,1683(11)	0,0146(5)
F(3)	0,2300(20)	-0,1240(60)	0,0410(14)	0,0131(7)
F(4)	0,4251(9)	-0,1630(30)	0,0528(7)	0,0125(5)
F(5)	0,3445(14)	0,1920(30)	0,0261(10)	0,0148(6)
C(1A)	0,3810(30)	0,0880(70)	0,1520(30)	0,0174(15)
C(2A)	0,3450(30)	-0,0590(60)	0,0820(30)	0,0123(13)
F(1A)	0,3202(15)	-0,0540(60)	0,2094(8)	0,0166(11)
F(2A)	0,2997(10)	0,2800(40)	0,1415(15)	0,0141(7)
F(3A)	0,2390(20)	-0,0800(80)	0,0344(17)	0,0130(8)
F(4A)	0,3900(20)	-0,2510(30)	0,0816(16)	0,0176(9)
F(5A)	0,3712(18)	0,0670(40)	0,0125(10)	0,0132(8)
C(3)	0,5269(13)	0,2913(19)	0,3147(7)	0,0063(3)
C(4)	0,5189(15)	0,1260(30)	0,3917(11)	0,0078(4)
F(6)	0,6235(15)	0,4090(20)	0,3368(10)	0,0117(5)
F(7)	0,4397(15)	0,4470(20)	0,3072(8)	0,0097(3)
F(8)	0,5264(17)	0,2550(40)	0,4617(10)	0,0107(4)
F(9)	0,6172(10)	0,0290(40)	0,4088(8)	0,0116(5)
F(10)	0,4307(12)	-0,0020(30)	0,3739(5)	0,0113(4)
C(3A)	0,4740(20)	0,2230(50)	0,3090(12)	0,0094(7)
C(4A)	0,5600(30)	0,2120(80)	0,3837(17)	0,0126(12)

Anhang

F(6A)	0,3953(18)	0,0710(30)	0,3350(30)	0,0151(9)
F(7A)	0,4190(30)	0,4100(50)	0,2953(19)	0,0167(11)
F(8A)	0,5270(30)	0,3270(70)	0,4490(20)	0,0179(12)
F(9A)	0,6020(20)	-0,0210(60)	0,4090(16)	0,0164(11)
F(10A)	0,6448(18)	0,3640(50)	0,3530(20)	0,0165(11)
C(5)	0,6443(3)	0,4250(8)	0,1426(3)	0,0080(1)
H(1)	0,6381	0,4758	0,0830	0,0120
H(2)	0,7014	0,2997	0,1572	0,0120
H(3)	0,6678	0,5579	0,1818	0,0120

^a Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

^b Für alle Wasserstoffatome.

Tabelle 10.4: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $(C_2F_5)_2P(O)OCH_3$ [\AA^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P(1)	0,055(1)	0,072(1)	0,072(1)	-0,004(1)	0,023(1)	0,002(1)
O(1)	0,061(2)	0,079(2)	0,113(2)	0,019(2)	0,032(1)	0,001(1)
O(2)	0,077(2)	0,070(2)	0,091(2)	-0,011(1)	0,033(1)	0,005(1)
C(1)	0,032(4)	0,087(8)	0,068(6)	0,007(5)	0,026(4)	-0,015(4)
C(2)	0,078(10)	0,143(16)	0,055(7)	0,017(8)	-0,014(6)	-0,050(10)
F(1)	0,121(5)	0,123(7)	0,163(10)	0,080(7)	0,063(5)	0,002(5)
F(2)	0,100(6)	0,105(9)	0,271(12)	-0,023(7)	0,118(7)	0,002(5)
F(3)	0,102(9)	0,176(15)	0,117(8)	-0,012(9)	0,031(7)	-0,072(7)
F(4)	0,103(5)	0,185(14)	0,095(6)	-0,057(7)	0,039(4)	-0,009(6)
F(5)	0,170(9)	0,160(12)	0,099(8)	0,063(8)	0,004(6)	-0,042(8)
C(1A)	0,200(30)	0,160(20)	0,210(30)	0,015(18)	0,140(30)	-0,060(20)
C(2A)	0,094(15)	0,140(20)	0,150(30)	0,020(19)	0,059(17)	0,033(14)
F(1A)	0,112(10)	0,300(30)	0,091(6)	0,028(11)	0,029(6)	-0,120(14)
F(2A)	0,042(4)	0,133(13)	0,247(17)	-0,050(10)	0,030(6)	0,019(5)
F(3A)	0,072(9)	0,179(17)	0,116(10)	0,030(8)	-0,021(9)	-0,055(9)

Anhang

F(4A)	0,197(17)	0,075(8)	0,199(17)	-0,020(9)	-0,064(12)	0,022(9)
F(5A)	0,147(11)	0,180(19)	0,082(6)	-0,018(10)	0,051(7)	-0,077(13)
C(3)	0,053(6)	0,067(6)	0,078(6)	-0,009(4)	0,032(5)	-0,004(5)
C(4)	0,082(9)	0,089(9)	0,071(7)	0,004(5)	0,032(6)	0,000(6)
F(6)	0,161(12)	0,101(6)	0,105(6)	-0,034(4)	0,059(6)	-0,069(6)
F(7)	0,143(9)	0,059(5)	0,094(5)	-0,010(3)	0,038(4)	0,037(4)
F(8)	0,133(7)	0,128(7)	0,068(4)	-0,011(4)	0,042(4)	0,008(5)
F(9)	0,089(5)	0,180(15)	0,076(6)	0,014(6)	0,015(4)	0,048(6)
F(10)	0,127(7)	0,133(8)	0,085(5)	0,014(4)	0,036(4)	-0,053(5)
C(3A)	0,073(13)	0,101(15)	0,122(12)	-0,008(10)	0,049(10)	0,026(11)
C(4A)	0,120(20)	0,180(30)	0,082(14)	-0,031(19)	0,040(14)	0,060(20)
F(6A)	0,102(9)	0,137(10)	0,250(20)	0,031(12)	0,107(13)	-0,009(8)
F(7A)	0,133(12)	0,190(20)	0,196(19)	-0,011(13)	0,080(12)	0,075(14)
F(8A)	0,189(15)	0,240(30)	0,128(16)	-0,067(16)	0,076(12)	0,052(17)
F(9A)	0,250(30)	0,137(13)	0,134(13)	0,063(10)	0,109(14)	0,091(14)
F(10A)	0,080(7)	0,240(20)	0,191(19)	-0,109(15)	0,065(9)	-0,042(10)
C(5)	0,070(2)	0,077(3)	0,105(3)	-0,020(2)	0,043(2)	-0,016(2)

Tabelle 10.5: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von [MMIM][[(C₂F₅)₂PO₂].

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq} ^a bzw. U _{iso} ^b
P(1)	0,3689(1)	0,7612(1)	0,1514(1)	0,0025(1)
O(1)	0,4025(2)	0,8553(1)	0,1053(1)	0,0035(1)
O(2)	0,1954(2)	0,7413(1)	0,1891(1)	0,0032(1)
C(1)	0,5790(3)	0,7411(2)	0,2379(2)	0,0031(1)
C(2)	0,6129(4)	0,8268(2)	0,3033(2)	0,0039(1)
C(3)	0,4046(3)	0,6509(2)	0,0797(1)	0,0031(1)
C(4)	0,2287(4)	0,6202(2)	0,0174(2)	0,0041(1)

Anhang

C(5)	1,0644(3)	0,4275(2)	0,3712(1)	0,0030(1)
C(6)	1,2184(3)	0,5648(2)	0,4211(2)	0,0032(1)
C(7)	1,1305(3)	0,5859(2)	0,3418(2)	0,0033(1)
C(8)	1,2502(3)	0,4099(2)	0,5167(2)	0,0039(1)
C(9)	0,9157(4)	0,4864(2)	0,2283(2)	0,0048(1)
F(1)	0,5598(2)	0,6542(1)	0,2837(1)	0,0041(1)
F(2)	0,7423(2)	0,7307(1)	0,2040(1)	0,0039(1)
F(3)	0,4638(2)	0,8388(1)	0,3425(1)	0,0054(1)
F(4)	0,6465(2)	0,9143(1)	0,2664(1)	0,0049(1)
F(5)	0,7630(2)	0,8063(1)	0,3626(1)	0,0057(1)
F(6)	0,5417(2)	0,6726(1)	0,0320(1)	0,0046(1)
F(7)	0,4643(3)	0,5666(1)	0,1255(1)	0,0055(1)
F(8)	0,2680(2)	0,5496(1)	-0,0365(1)	0,0053(1)
F(9)	0,1599(3)	0,7003(1)	-0,0281(1)	0,0068(1)
F(10)	0,0966(3)	0,5830(2)	0,0584(1)	0,0080(1)
N(1)	1,0338(3)	0,4989(1)	0,3118(1)	0,0031(1)
N(2)	1,1754(2)	0,4655(1)	0,4385(1)	0,0028(1)
H(1)	1,0151	0,3603	0,3663	0,0036
H(2)	1,2958	0,6099	0,4582	0,0039
H(3)	1,1343	0,6484	0,3122	0,0040
H(4)	1,2012	0,3402	0,5128	0,0059
H(5)	1,2101	0,4440	0,5658	0,0059
H(6)	1,3891	0,4085	0,5237	0,0059
H(7)	0,8642	0,4172	0,2233	0,0072
H(8)	0,9930	0,4982	0,1834	0,0072
H(9)	0,8111	0,5354	0,2224	0,0072

^a Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

^b Für alle Wasserstoffatome.

Anhang

Tabelle 10.6: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von [MMIM][$(C_2F_5)_2PO_2$] [\AA^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P(1)	0,031(1)	0,023(1)	0,022(1)	0,003(1)	0,002(1)	0,001(1)
O(1)	0,049(1)	0,025(1)	0,031(1)	0,006(1)	0,003(1)	-0,002(1)
O(2)	0,032(1)	0,034(1)	0,031(1)	0,003(1)	0,005(1)	0,003(1)
C(1)	0,032(1)	0,033(1)	0,029(1)	0,006(1)	0,005(1)	0,001(1)
C(2)	0,038(1)	0,048(1)	0,029(1)	-0,001(1)	0,001(1)	-0,002(1)
C(3)	0,041(1)	0,027(1)	0,026(1)	0,004(1)	0,006(1)	0,002(1)
C(4)	0,051(2)	0,036(1)	0,038(1)	-0,008(1)	0,008(1)	-0,011(1)
C(5)	0,029(1)	0,026(1)	0,034(1)	-0,004(1)	0,006(1)	0,000(1)
C(6)	0,031(1)	0,029(1)	0,038(1)	-0,008(1)	0,006(1)	-0,005(1)
C(7)	0,037(1)	0,029(1)	0,036(1)	0,001(1)	0,010(1)	-0,003(1)
C(8)	0,037(1)	0,046(1)	0,034(1)	0,008(1)	0,006(1)	0,010(1)
C(9)	0,050(2)	0,059(2)	0,032(1)	-0,007(1)	-0,007(1)	0,005(1)
F(1)	0,045(1)	0,038(1)	0,038(1)	0,016(1)	-0,002(1)	0,001(1)
F(2)	0,030(1)	0,045(1)	0,043(1)	-0,001(1)	0,008(1)	0,004(1)
F(3)	0,053(1)	0,075(1)	0,035(1)	-0,017(1)	0,015(1)	-0,005(1)
F(4)	0,064(1)	0,037(1)	0,045(1)	-0,005(1)	0,007(1)	-0,008(1)
F(5)	0,053(1)	0,071(1)	0,041(1)	-0,005(1)	-0,016(1)	-0,002(1)
F(6)	0,048(1)	0,054(1)	0,040(1)	-0,012(1)	0,18(1)	-0,006(1)
F(7)	0,093(1)	0,029(1)	0,039(1)	0,004(1)	0,002(1)	0,017(1)
F(8)	0,076(1)	0,045(1)	0,039(1)	-0,015(1)	0,007(1)	-0,012(1)
F(9)	0,074(1)	0,054(1)	0,061(1)	-0,008(1)	-0,032(1)	0,010(1)
F(10)	0,076(1)	0,104(2)	0,068(1)	-0,041(1)	0,034(1)	-0,057(1)
N(1)	0,033(1)	0,033(1)	0,026(1)	-0,004(1)	0,003(1)	0,000(1)
N(2)	0,027(1)	0,031(1)	0,027(1)	-0,001(1)	0,006(1)	0,000(1)

Anhang

Tabelle 10.7: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von $[(C_6H_5O)_3PCH_3][(C_2F_5)_2PO_2]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}^a bzw. U_{iso}^b
P(1)	0,3561(1)	0,2839(1)	0,2484(1)	0,0015(1)
P(2)	0,2294(1)	0,6483(1)	0,5232(1)	0,0016(1)
C(1)	0,3662(2)	0,3615(2)	0,1089(2)	0,0020(1)
C(2)	0,2572(2)	0,4953(2)	0,1356(2)	0,0027(1)
C(3)	0,4682(2)	0,1178(2)	0,1725(2)	0,0020(1)
C(4)	0,5186(2)	0,0289(2)	0,2524(2)	0,0026(1)
C(5)	0,1342(2)	0,5613(2)	0,5076(2)	0,0021(1)
C(6)	0,1433(2)	0,7132(2)	0,7624(1)	0,0016(1)
C(7)	0,2096(2)	0,7390(2)	0,8260(2)	0,0020(1)
C(8)	0,1191(2)	0,8057(2)	0,9432(2)	0,0024(1)
C(9)	-0,0329(2)	0,8446(2)	0,9933(2)	0,0023(1)
C(10)	-0,0959(2)	0,8169(2)	0,9265(2)	0,0020(1)
C(11)	-0,0073(2)	0,7499(2)	0,8087(2)	0,0019(1)
C(12)	0,1078(2)	0,8368(2)	0,4324(2)	0,0017(1)
C(13)	-0,0359(2)	0,8604(2)	0,4596(2)	0,0021(1)
C(14)	-0,0841(2)	0,9142(2)	0,3753(2)	0,0024(1)
C(15)	0,0119(2)	0,9423(2)	0,2682(2)	0,0024(1)
C(16)	0,1563(2)	0,9157(2)	0,2436(2)	0,0025(1)
C(17)	0,2067(2)	0,8623(2)	0,3263(2)	0,0022(1)
C(18)	0,5091(2)	0,6288(2)	0,3742(2)	0,0018(1)
C(19)	0,6023(2)	0,5976(2)	0,2498(2)	0,0021(1)
C(20)	0,7284(2)	0,6252(2)	0,2026(2)	0,0026(1)
C(21)	0,7582(2)	0,6837(2)	0,2796(2)	0,0026(1)
C(22)	0,6619(2)	0,7141(2)	0,4036(2)	0,0027(1)
C(23)	0,5353(2)	0,6864(2)	0,4535(2)	0,0023(1)
F(1)	0,3397(1)	0,2975(1)	0,0358(1)	0,0036(1)

Anhang

F(2)	0,5023(1)	0,3638(1)	0,0390(1)	0,0033(1)
F(3)	0,2706(1)	0,5430(1)	0,0328(1)	0,0035(1)
F(4)	0,2810(2)	0,5663(1)	0,2011(1)	0,0045(1)
F(5)	0,1187(1)	0,5036(1)	0,1989(1)	0,0058(1)
F(6)	0,3900(1)	0,0706(1)	0,1386(1)	0,0030(1)
F(7)	0,5936(1)	0,1074(1)	0,0681(1)	0,0031(1)
F(8)	0,4047(1)	0,0404(1)	0,3618(1)	0,0034(1)
F(9)	0,6202(1)	0,0503(1)	0,2711(1)	0,0040(1)
F(10)	0,5759(1)	-0,0884(1)	0,1998(1)	0,0042(1)
O(1)	0,4390(1)	0,3232(1)	0,2968(1)	0,0023(1)
O(2)	0,2019(1)	0,2937(1)	0,3224(1)	0,0021(1)
O(3)	0,2426(1)	0,6405(1)	0,6439(1)	0,0020(1)
O(4)	0,1554(1)	0,7893(1)	0,5227(1)	0,0019(1)
O(5)	0,3873(1)	0,5900(1)	0,4163(1)	0,0020(1)
H(1)	0,350(20)	0,5901(19)	0,5740(20)	0,0033(5)
H(2)	0,1250(20)	0,5734(19)	0,4330(20)	0,0035(6)
H(3)	0,1890(20)	0,4760(20)	0,5040(20)	0,0042(6)
H(4)	0,3120(20)	0,7115(17)	0,7905(17)	0,0023(5)
H(5)	0,1640(20)	0,8231(17)	0,9885(17)	0,0021(5)
H(6)	-0,0950(20)	0,8913(17)	1,0745(18)	0,0020(5)
H(7)	-0,2010(20)	0,8451(16)	0,9586(16)	0,0020(5)
H(8)	-0,0500(20)	0,7306(17)	0,7640(17)	0,0025(5)
H(9)	-0,0980(20)	0,8428(17)	0,5330(18)	0,0024(5)
H(10)	-0,1820(20)	0,9332(18)	0,3920(18)	0,0029(5)
H(11)	-0,0250(20)	0,9809(17)	0,2141(18)	0,0023(5)
H(12)	0,2220(20)	0,9338(18)	0,1706(19)	0,0027(5)
H(13)	0,3030(20)	0,8421(18)	0,3122(17)	0,0025(5)
H(14)	0,5790(20)	0,5593(17)	0,1997(17)	0,0022(5)
H(15)	0,7920(20)	0,6057(18)	0,1180(19)	0,0030(5)

Anhang

H(16)	0,8440(20)	0,7029(18)	0,2454(18)	0,0031(5)
H(17)	0,6800(20)	0,7536(18)	0,4580(18)	0,0028(5)
H(18)	0,4750(20)	0,7042(17)	0,5345(19)	0,0023(5)

^a Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

^b Für alle Wasserstoffatome.

Tabelle 10.8: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $[(C_6H_5O)_3PCH_3][(C_2F_5)_2PO_2]$ [\AA^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P(1)	0,013(1)	0,017(1)	0,014(1)	0,001(1)	-0,005(1)	-0,005(1)
P(2)	0,017(1)	0,015(1)	0,015(1)	0,001(1)	-0,006(1)	-0,004(1)
C(1)	0,022(1)	0,025(1)	0,016(1)	0,003(1)	-0,007(1)	-0,014(1)
C(2)	0,028(1)	0,029(1)	0,023(1)	0,012(1)	-0,009(1)	-0,012(1)
C(3)	0,017(1)	0,022(1)	0,018(1)	-0,001(1)	-0,005(1)	-0,007(1)
C(4)	0,021(1)	0,021(1)	0,029(1)	0,001(1)	-0,008(1)	-0,003(1)
C(5)	0,020(1)	0,017(1)	0,021(1)	0,001(1)	-0,007(1)	-0,007(1)
C(6)	0,019(1)	0,014(1)	0,012(1)	0,003(1)	-0,005(1)	-0,005(1)
C(7)	0,016(1)	0,022(1)	0,023(1)	0,005(1)	-0,009(1)	-0,007(1)
C(8)	0,027(1)	0,028(1)	0,025(1)	0,003(1)	-0,016(1)	-0,012(1)
C(9)	0,025(1)	0,024(1)	0,017(1)	0,000(1)	-0,007(1)	-0,010(1)
C(10)	0,015(1)	0,023(1)	0,020(1)	0,002(1)	-0,005(1)	-0,008(1)
C(11)	0,021(1)	0,021(1)	0,019(1)	0,003(1)	-0,011(1)	-0,010(1)
C(12)	0,025(1)	0,012(1)	0,016(1)	0,002(1)	-0,011(1)	-0,007(1)
C(13)	0,022(1)	0,018(1)	0,020(1)	0,004(1)	-0,006(1)	-0,009(1)
C(14)	0,025(1)	0,022(1)	0,031(1)	0,007(1)	-0,016(1)	-0,010(1)
C(15)	0,038(1)	0,019(1)	0,022(1)	0,006(1)	-0,019(1)	-0,012(1)
C(16)	0,033(1)	0,025(1)	0,018(1)	0,007(1)	-0,009(1)	-0,016(1)
C(17)	0,021(1)	0,020(1)	0,022(1)	0,03(1)	-0,008(1)	-0,010(1)
C(18)	0,014(1)	0,016(1)	0,022(1)	0,005(1)	-0,008(1)	-0,004(1)

Anhang

C(19)	0,020(1)	0,021(1)	0,017(1)	0,002(1)	-0,008(1)	-0,004(1)
C(20)	0,020(1)	0,029(1)	0,021(1)	0,007(1)	-0,006(1)	-0,005(1)
C(21)	0,020(1)	0,029(1)	0,033(1)	0,015(1)	-0,013(1)	-0,011(1)
C(22)	0,028(1)	0,029(1)	0,029(1)	0,007(1)	-0,017(1)	-0,013(1)
C(23)	0,024(1)	0,026(1)	0,017(1)	0,003(1)	-0,008(1)	-0,009(1)
F(1)	0,065(1)	0,035(1)	0,029(1)	0,012(1)	-0,032(1)	-0,030(1)
F(2)	0,024(1)	0,036(1)	0,027(1)	0,010(1)	0,000(1)	-0,015(1)
F(3)	0,050(1)	0,032(1)	0,031(1)	0,018(1)	-0,023(1)	-0,019(1)
F(4)	0,077(1)	0,023(1)	0,033(1)	0,003(1)	-0,029(1)	-0,013(1)
F(5)	0,022(1)	0,051(1)	0,077(1)	0,040(1)	-0,011(1)	-0,006(1)
F(6)	0,037(1)	0,024(1)	0,037(1)	-0,001(1)	-0,021(1)	-0,013(1)
F(7)	0,024(1)	0,027(1)	0,022(1)	-0,002(1)	0,002(1)	-0,005(1)
F(8)	0,030(1)	0,031(1)	0,027(1)	0,012(1)	-0,006(1)	-0,007(1)
F(9)	0,031(1)	0,039(1)	0,056(1)	0,015(1)	-0,029(1)	-0,010(1)
F(10)	0,046(1)	0,018(1)	0,045(1)	0,002(1)	-0,016(1)	0,000(1)
O(1)	0,021(1)	0,026(1)	0,023(1)	-0,001(1)	-0,012(1)	-0,008(1)
O(2)	0,016(1)	0,022(1)	0,019(1)	0,004(1)	-0,005(1)	-0,007(1)
O(3)	0,018(1)	0,020(1)	0,016(1)	0,000(1)	-0,007(1)	-0,002(1)
O(4)	0,026(1)	0,016(1)	0,017(1)	0,002(1)	-0,011(1)	-0,007(1)
O(5)	0,019(1)	0,021(1)	0,018(1)	-0,002(1)	-0,004(1)	-0,008(1)

Tabelle 10.9: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{CNHCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}^{a} bzw. $U_{\text{iso}}^{\text{b}}$
P(1)	-0,0236(1)	0,9957(3)	0,4245(1)	0,0037(1)
P(2)	0,2752(1)	0,4940(2)	0,1137(1)	0,0035(1)
C(1)	0,562(5)	0,9171(16)	0,4217(11)	0,0114(7)
C(2)	0,776(4)	0,8221(11)	0,3648(7)	0,0054(3)

Anhang

C(3)	-0,0318(6)	1,0305(16)	0,5303(6)	0,0065(4)
C(4)	-0,0790(7)	0,9540(20)	0,5744(7)	0,0096(6)
C(5)	0,1919(5)	0,5641(14)	0,1151(6)	0,0063(3)
C(6)	0,1737(5)	0,6402(15)	0,1849(8)	0,0073(4)
C(7)	0,2863(6)	0,4979(13)	0,0069(7)	0,0062(3)
C(8)	0,3401(6)	0,4155(13)	-0,0253(6)	0,0060(3)
C(9)	0,2913(4)	1,0076(9)	0,2503(6)	0,0033(2)
C(10)	0,1943(4)	1,1352(10)	0,2701(6)	0,0051(3)
C(11)	0,3059(5)	0,7850(11)	0,3287(7)	0,0061(3)
C(12)	0,2745(5)	1,0359(14)	0,3912(7)	0,0071(4)
C(13)	0,3128(5)	0,9805(11)	0,1150(6)	0,0054(3)
C(14)	0,3909(4)	0,8935(10)	0,2185(6)	0,0045(2)
C(15)	-0,463(4)	0,4865(8)	0,2906(4)	0,0026(2)
C(16)	-0,610(7)	0,5032(11)	0,4321(6)	0,0062(4)
C(17)	-0,1444(4)	0,6118(10)	0,3182(5)	0,0038(2)
C(18)	-0,623(5)	0,7175(10)	0,2206(5)	0,0049(2)
C(19)	0,471(4)	0,3467(11)	0,2576(7)	0,0051(3)
C(20)	-0,274(4)	0,4527(15)	0,1536(4)	0,0056(3)
F(1)	0,635(4)	0,8018(9)	0,4872(5)	0,0106(3)
F(2)	0,996(3)	1,0188(8)	0,4410(4)	0,0083(2)
F(3)	0,1374(2)	0,7968(6)	0,3629(4)	0,0055(2)
F(4)	0,656(4)	0,9163(11)	0,2992(4)	0,0098(3)
F(5)	0,469(2)	0,7063(6)	0,3512(4)	0,0057(2)
F(6)	0,174(4)	1,0507(14)	0,5668(5)	0,0131(4)
F(7)	-0,0632(5)	1,1814(10)	0,5356(7)	0,0143(4)
F(8)	-0,1338(5)	0,9674(19)	0,5431(6)	0,0172(6)
F(9)	-0,0574(6)	0,8172(11)	0,5690(5)	0,0125(4)
F(10)	-0,0772(5)	1,0005(12)	0,6473(4)	0,0141(5)
F(11)	0,1513(3)	0,4554(9)	0,1049(5)	0,0089(3)

Anhang

F(12)	0,1825(3)	0,6758(8)	0,0588(4)	0,0073(2)
F(13)	0,2006(3)	0,7673(7)	0,1964(4)	0,0064(2)
F(14)	0,1899(4)	0,5485(9)	0,2440(4)	0,0087(2)
F(15)	0,1119(3)	0,6640(8)	0,1877(4)	0,0077(2)
F(16)	0,2348(3)	0,4438(9)	-0,0302(4)	0,0085(2)
F(17)	0,2923(4)	0,6394(7)	-0,0183(4)	0,0080(2)
F(18)	0,3296(4)	0,2730(8)	-0,0171(5)	0,0106(3)
F(19)	0,3466(5)	0,4336(11)	-0,0989(4)	0,0110(3)
F(20)	0,3897(4)	0,4533(12)	0,0067(6)	0,0131(4)
O(1)	-0,0654(3)	0,8829(7)	0,3990(4)	0,0047(2)
O(2)	-0,0196(5)	1,1376(9)	0,3915(5)	0,0099(4)
O(3)	0,2766(4)	0,3415(8)	0,1365(5)	0,0079(3)
O(4)	0,3145(3)	0,6078(7)	0,1458(4)	0,0041(2)
N(1)	0,2547(4)	1,1105(11)	0,2446(9)	0,0119(6)
N(2)	0,2899(4)	0,9406(10)	0,3220(5)	0,0055(2)
N(3)	0,3318(4)	0,9626(9)	0,1994(4)	0,0051(2)
N(4)	-0,0434(4)	0,4285(10)	0,3628(5)	0,0068(3)
N(5)	-0,0837(4)	0,5996(10)	0,2776(5)	0,0059(2)
N(6)	-0,0095(4)	0,4317(11)	0,2378(6)	0,0069(3)
H(1)	0,1694	1,1737	0,2276	0,0077
H(2)	0,1949	1,2062	0,3122	0,0077
H(3)	0,1764	1,0432	0,2882	0,0077
H(4)	0,3189	0,7478	0,2785	0,0091
H(5)	0,2697	0,7302	0,3465	0,0091
H(6)	0,3398	0,7734	0,3657	0,0091
H(7)	0,2611	1,1325	0,3736	0,0107
H(8)	0,3113	1,0464	0,4236	0,0107
H(9)	0,2413	0,9901	0,4210	0,0107
H(10)	0,2723	1,0282	0,1123	0,0081

Anhang

H(11)	0,3104	0,8841	0,0906	0,0081
H(12)	0,3435	1,0405	0,0882	0,0081
H(13)	0,3953	0,8877	0,2745	0,0067
H(14)	0,4249	0,9516	0,1972	0,0067
H(15)	0,3921	0,7948	0,1967	0,0067
H(16)	-0,0285	0,4910	0,4708	0,0094
H(17)	-0,0999	0,4622	0,4515	0,0094
H(18)	-0,0666	0,6075	0,4212	0,0094
H(19)	-0,1501	0,5268	0,3517	0,0057
H(20)	-0,1779	0,6153	0,2803	0,0057
H(21)	-0,1449	0,7012	0,3492	0,0057
H(22)	-0,0266	0,6813	0,1915	0,0073
H(23)	-0,0506	0,8059	0,2488	0,0073
H(24)	-0,0961	0,7404	0,1851	0,0073
H(25)	0,0635	0,3807	0,3069	0,0077
H(26)	0,0783	0,3607	0,2174	0,0077
H(27)	0,0366	0,2427	0,2613	0,0077
H(28)	-0,0654	0,5108	0,1504	0,0084
H(29)	-0,0342	0,3571	0,1296	0,0084
H(30)	0,0060	0,5038	0,1266	0,0084
H(31)	0,2701	1,1849	0,2189	0,0143
H(32)	-0,0298	0,3383	0,3672	0,0081

^a Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

^b Für alle Wasserstoffatome.

Anhang

Tabelle 10.10: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{CNHCH}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]$ [\AA^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P(1)	0,048(2)	0,032(1)	0,030(1)	0,002(1)	-0,001(1)	0,007(1)
P(2)	0,047(1)	0,029(1)	0,029(1)	0,002(1)	-0,003(1)	-0,006(1)
C(1)	0,042(6)	0,091(10)	0,208(18)	-0,110(12)	0,034(9)	-0,024(6)
C(2)	0,030(5)	0,041(6)	0,090(8)	-0,004(5)	0,003(5)	0,000(4)
C(3)	0,070(8)	0,101(10)	0,023(5)	-0,017(6)	0,008(5)	-0,007(7)
C(4)	0,083(10)	0,171(17)	0,033(6)	0,025(8)	0,022(6)	0,042(10)
C(5)	0,049(6)	0,095(9)	0,045(5)	-0,014(6)	-0,003(5)	-0,033(6)
C(6)	0,037(6)	0,095(10)	0,087(9)	-0,042(8)	0,008(6)	-0,023(6)
C(7)	0,067(8)	0,064(7)	0,053(7)	-0,013(6)	-0,025(6)	0,006(6)
C(8)	0,087(9)	0,052(7)	0,041(6)	-0,023(5)	0,023(6)	-0,004(6)
C(9)	0,019(4)	0,029(5)	0,052(6)	0,003(4)	0,007(4)	0,005(3)
C(10)	0,039(5)	0,039(5)	0,076(7)	0,010(5)	0,014(5)	0,012(4)
C(11)	0,069(7)	0,043(6)	0,069(7)	0,015(5)	-0,021(6)	0,017(5)
C(12)	0,054(7)	0,093(9)	0,067(8)	-0,042(7)	0,004(6)	-0,023(6)
C(13)	0,075(7)	0,042(6)	0,045(5)	0,008(5)	0,024(6)	-0,007(5)
C(14)	0,028(4)	0,050(6)	0,056(6)	-0,016(5)	0,012(4)	0,010(4)
C(15)	0,037(5)	0,028(4)	0,013(3)	-0,010(3)	-0,005(4)	0,000(3)
C(16)	0,123(11)	0,041(6)	0,023(5)	0,000(4)	0,025(6)	0,002(6)
C(17)	0,033(4)	0,045(5)	0,035(5)	0,004(4)	-0,003(4)	0,005(4)
C(18)	0,065(6)	0,031(5)	0,050(6)	0,012(4)	-0,019(5)	-0,003(4)
C(19)	0,030(5)	0,042(5)	0,081(7)	0,005(5)	0,011(5)	0,006(4)
C(20)	0,023(5)	0,129(10)	0,015(4)	-0,004(5)	0,005(3)	0,006(5)
F(1)	0,094(5)	0,107(6)	0,116(6)	0,082(6)	-0,039(5)	-0,16(5)
F(2)	0,68(5)	0,094(5)	0,088(5)	-0,045(4)	0,011(4)	-0,044(4)
F(3)	0,033(3)	0,059(4)	0,075(4)	0,002(3)	0,005(3)	0,004(2)
F(4)	0,092(5)	0,166(8)	0,036(3)	0,021(4)	0,001(3)	-0,047(6)

Anhang

F(5)	0,041(3)	0,042(3)	0,087(4)	-0,021(3)	0,003(3)	-0,004(3)
F(6)	0,086(6)	0,247(13)	0,060(5)	-0,039(7)	-0,013(5)	-0,037(7)
F(7)	0,177(11)	0,087(6)	0,166(10)	-0,014(7)	0,040(8)	0,053(7)
F(8)	0,068(6)	0,364(19)	0,083(6)	-0,032(9)	0,039(5)	-0,002(9)
F(9)	0,196(11)	0,103(7)	0,075(6)	0,012(5)	0,009(6)	0,023(7)
F(10)	0,190(10)	0,192(10)	0,042(4)	0,035(6)	0,061(6)	0,050(8)
F(11)	0,051(4)	0,113(6)	0,104(6)	-0,059(5)	0,026(4)	-0,049(4)
F(12)	0,058(4)	0,106(5)	0,054(3)	0,019(4)	-0,001(3)	0,019(4)
F(13)	0,039(3)	0,062(4)	0,090(5)	-0,020(4)	0,006(3)	-0,003(3)
F(14)	0,086(5)	0,119(6)	0,057(4)	0,034(4)	-0,010(4)	-0,047(5)
F(15)	0,042(3)	0,085(5)	0,106(5)	-0,032(4)	0,012(3)	-0,006(3)
F(16)	0,081(5)	0,130(6)	0,044(4)	-0,019(4)	-0,031(3)	0,001(5)
F(17)	0,120(6)	0,062(4)	0,057(4)	0,027(3)	0,012(4)	0,003(4)
F(18)	0,161(8)	0,061(5)	0,098(6)	-0,028(4)	0,023(6)	0,030(5)
F(19)	0,143(8)	0,128(7)	0,058(5)	-0,031(5)	0,028(5)	-0,006(6)
F(20)	0,062(5)	0,201(11)	0,130(8)	-0,109(8)	0,017(5)	0,015(6)
O(1)	0,039(4)	0,051(4)	0,051(4)	-0,019(3)	0,008(3)	0,000(3)
O(2)	0,180(10)	0,033(4)	0,083(6)	0,016(4)	-0,050(6)	-0,005(5)
O(3)	0,130(8)	0,038(4)	0,069(5)	0,015(4)	-0,002(5)	-0,012(5)
O(4)	0,030(3)	0,045(4)	0,047(3)	-0,006(3)	-0,011(3)	0,002(3)
N(1)	0,031(4)	0,069(6)	0,257(16)	-0,101(9)	-0,003(7)	0,002(5)
N(2)	0,065(5)	0,054(5)	0,047(5)	0,014(4)	-0,004(4)	-0,005(4)
N(3)	0,050(5)	0,071(6)	0,032(4)	-0,008(4)	-0,003(3)	0,005(4)
N(4)	0,083(6)	0,056(5)	0,064(6)	0,009(5)	-0,030(5)	0,006(5)
N(5)	0,045(5)	0,064(6)	0,068(6)	0,011(5)	-0,004(4)	0,000(4)
N(6)	0,055(5)	0,082(7)	0,070(6)	-0,009(6)	-0,009(5)	0,001(5)

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die verwendeten Quellen und Hilfsmittel sind vollständig angegeben. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, den 10.10.2012

Alexander Jablonka