

# Préparation, caractérisation et analyses du pentafluorotellurate(IV) de triéthylammonium, essais d'utilisation des pentafluorotellurates(IV) de triéthylammonium et de pyridinium comme agents fluorants

J. Carré et M. Siniti

*Laboratoire de Thermochimie Minérale de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, associé au CNRS URA 116-20, avenue A. Einstein, F-69621 Villeurbanne Cedex (France)*

(Reçu le 22 novembre 1991; accepté le 24 mars 1992)

## Abstract

Triethylammonium pentafluorotellurate(IV) has been prepared by the reaction of  $(C_2H_5)_3N \cdot 3HF$  with  $TeO_2$  in aqueous HF. The resulting compound has been analyzed and characterized using Raman spectrometry, chemical determinations and thermal analysis.

Triethylammonium and pyridinium pentafluorotellurates(IV) do not act as organic fluorinating agents.

## Résumé

Le pentafluorotellurate(IV) de triéthylammonium a été préparé par l'action du trihydrofluorure de triéthylamine sur le dioxyde de tellure en milieu HF concentré. Le produit obtenu a été caractérisé et analysé par dosages chimiques et analyse thermique.

Des essais de fluoration dont les résultats ont été négatifs ont été effectués à l'aide des pentafluorotellurates(IV) de triéthylammonium et de pyridinium.

## Introduction

Dans la suite de nos travaux sur les fluorotellurates [1, 2], nous avons synthétisé, caractérisé et étudié le pentafluorotellurate(IV) de triéthylammonium  $(C_2H_5)_3NH \cdot TeF_5$ . Des essais de fluoration ont été effectués à l'aide des pentafluorotellurates de triéthylammonium et de pyridinium préparés également à cet effet.

## Synthèse des produits

Les fluorotellurates(IV) de pyridinium et triéthylammonium sont préparés par action de la pyridine  $C_5H_5N$  (produit Carlo Erba pour analyses) et du trihydrofluorure de triéthylamine  $(C_2H_5)_3N \cdot 3HF$  (produit Aldrich) sur le

dioxyde de tellure en quantités stoechiométriques en milieu HF concentré 50% selon un mode opératoire déjà décrit [3, 4].

Le pentafluorotellurate de triéthylammonium est un liquide à température ambiante, incolore et d'aspect huileux.

## **Analyses et caractérisation**

Le fluorotellurate de pyridinium ayant été déjà préparé et étudié au laboratoire [3, 4], nous l'avons caractérisé par analyse radiocristallographique. La qualité du produit (pureté supérieure à 99%) a été vérifiée par analyse calorimétrique différentielle. Le pentafluorotellurate de triéthylammonium étant un produit nouveau, nous avons jugé utile de signaler les résultats obtenus.

### *Analyse élémentaire*

Etant donné la difficulté de doser avec précision le tellure, l'azote et les groupements  $C_2H_5$ , nous avons préféré doser seulement l'élément fluor et compléter ces résultats par l'analyse thermique (ACD), la diffusion Raman, et une nouvelle méthode potentiométrique de contrôle de la pureté des fluorotellurates en cours de mise au point au laboratoire [5].

L'élément fluor est dosé à l'aide d'une électrode spécifique aux ions fluorures (Tacussel PF4-L) par potentiométrie à l'aide d'une solution de nitrate de lanthane.

Etant donné les conditions de synthèse, nous avons supposé qu'un éventuel excès de fluor par rapport à la formule  $(C_2H_5)_3NH \cdot TeF_5$  ne pouvait être dû qu'à la présence de HF non complètement éliminé. Les résultats obtenus indiquent un excès de fluor de 2,94% ( $x_{HF}=0,172$ ) pour le produit séché sous vide primaire et de 1,68% ( $x_{HF}=0,107$ ) pour le produit séché sous vide secondaire.

### *Dosage acido-basique*

Il constitue un test rapide, facile à mettre en oeuvre et fiable de la pureté des fluorotellurates [5] qui indique la présence d'un peu de HF dans  $(C_2H_5)_3NH \cdot TeF_5$ .

### *Analyse calorimétrique différentielle*

L'exploitation des résultats obtenus aboutit à une température de fusion de  $298,75 \pm 0,1$  K, une enthalpie de fusion de  $15600 \pm 750$  J et une pureté de 96,4% et 96,6% (en pourcentage molaire) respectivement pour le produit séché sous vide primaire et celui séché sous vide secondaire. Ces valeurs nous amènent à une valeur de  $52,2$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> pour l'entropie de fusion. Cette valeur faible confirme l'aspect huileux du produit liquide qui reste très fortement associé.

### *Analyse par diffusion Raman*

Le spectre obtenu indique une très forte fluorescence, l'absence d'eau et caractérise la présence des groupements  $C_2H_5$  et  $TeF_5$  [6].

### *Examen de l'ensemble des résultats d'analyse*

En ce qui concerne les dosages du fluor, la présence d'un fluor dans HF et de cinq fluors dans le fluorotellurate et la précision du dosage ( $\cong 1\%$ ) font que l'excès de fluor (compris entre 1 et 3%) se traduit par une fraction molaire en HF allant de 0,06 à 0,18, ce qui fait que les résultats d'analyse chimique sont voisins de ceux de l'analyse thermique. Il faut signaler que la pureté est satisfaisante car une fraction molaire en HF présent de 0,1 se traduit par un taux pondéral d'impuretés inférieur à 7%.

### **Essais de fluoration**

Les complexes d'amines et d'acide fluorhydrique étant fréquemment utilisés comme réactifs de fluoration [7–10], il semblait intéressant d'examiner si les fluorotellurates(IV) de pyridinium et triéthylammonium présentaient des propriétés analogues d'autant que le complexe tétrafluorure de sélénium-pyridine est également un agent de fluoration [11]. D'autre part, il a été montré récemment que l'addition de triéthylamine au trifluorhydrate de triéthylamine augmentait sensiblement son efficacité [12], nous avons donc étudié l'éventuel pouvoir fluorant des pentafluorotellurates(IV) de triéthylammonium et de pyridinium et de l'amine impliquée dans le complexe (triéthylamine ou pyridine). L'étude a été réalisée dans trois cas: fluoration d'ions aziridinium ou épisélénonium formés *in situ* [13, 14] ou substitution nucléophile d'un méthanesulfonate primaire [12]. Quel que soit l'exemple choisi aucun produit de fluoration n'a été formé en quantité appréciable.

### **Conclusion**

Après avoir préparé les pentafluorotellurates(IV) alcalins nous avons préparé les pentafluorotellurates d'ammonium, de pyridinium puis ici de triéthylammonium. Les dérivés des bases organiques paraissent faciles à obtenir puisque Kokunov et coll. [14] dans un travail récent signalent la préparation et l'étude du pentafluorotellurate de tétrabutylammonium.

Par contre, ces produits paraissent peu intéressants comme agents fluorants et nous avons tenu à le signaler pour éviter des essais inutiles.

### **Remerciements**

Nous tenons à remercier, dans le laboratoire de Thermochimie Minérale de l'INSA, Monsieur Létoffé pour l'analyse calorimétrique différentielle, Madame Sassi et Monsieur Bureau pour l'analyse par diffusion Raman, ainsi que Monsieur Anker du Laboratoire de Chimie Organique III (URA CNRS 467) de l'Université Claude Bernard Lyon I, bâtiment 303, 69622 Villeurbanne Cedex, pour les essais de fluoration.

**Bibliographie**

- 1 J. Carré, P. Germain, J. Thourey et G. Pérachon, *J. Fluorine Chem.*, 31 (1986) 1.
- 2 J. Carré, P. Germain, J. Thourey et G. Pérachon, *J. Fluorine Chem.*, 31 (1986) 241.
- 3 J. Thourey et G. Pérachon, *J. Fluorine Chem.*, 36 (1987) 421.
- 4 J. Carré, J. Paletto et J. P. Candy, *J. Fluorine Chem.*, 38 (1988) 341.
- 5 J. Carré et M. Siniti, travaux en cours.
- 6 S. Bendaoud, *Thèse*, Lyon, 1984.
- 7 G. Aranda, J. Julien et J. A. Martin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 1890.
- 8 G. A. Olah, J. T. Welch, Y. D. Vankar, M. Nojima, I. Kerekes et J. A. Olah, *J. Org. Chem.*, 44 (1972) 3872.
- 9 R. Franz, *J. Fluorine Chem.*, 15 (1980) 423.
- 10 G. Alvernhe, A. Laurent et G. Haufe, *Synthesis*, (1987) 562.
- 11 G. A. Olah et P. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7680.
- 12 M. B. Giudicelli, D. Picq et B. Veyron, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 6527.
- 13 D. Picq, I. Drivas, G. Carret, D. Anker et M. Abou-Assali, *Tetrahedron*, 41 (1985) 2681.
- 14 Yu. V. Kokunov, Yu. E. Gorbunova, V. M. Afamasjev, V. N. Petrov, R. L. Davidovich et Yu. A. Buslaev, *J. Fluorine Chem.*, 50 (1990) 285.